Untersuchung des Uebergangs-Widerstandes bei Elektrolyten.

INAUGURAL DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE ABTEILUNG)

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ARNOLD ELSENBERG

AUS WARSCHAU.

ZÜRICH ☙ 1910

Dissert.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.

Stockerstr. 64

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0142

Untersuchung des Uebergangs-Widerstandes bei Elektrolyten.

INAUGURAL DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE ABTEILUNG)

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ARNOLD ELSENBERG

AUS WARSCHAU.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

ZÜRICH ☙ 1910

Dissert.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.

Stockerstr. 64

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Aug. Hagenbach und Dr. H. Veillon.

Basel, den 4. März 1910

Aug. Hagenbach, Dekan.

Einleitung.

Einer der ersten, der sich mit dem Uebergangswiderstand beschäftigte, war Fechner, dessen im Jahre 1831 erschienene Arbeit „Massbestimmungen über die galvanische Kette", für die späteren Betrachtungen auf diesem Gebiete von grundlegender Wichtigkeit wurde. Die Ansichten Fechners, auf die sich Poggendorf[1]) stützte, gingen dahin, dass die scheinbare Vergrösserung des Widerstandes der Elektrolyte durch den sogenannten Uebergangswiderstand zu erklären gesucht wurde. Die Entstehung des Uebergangswiderstandes und seinen Sitz vermuteten beide Forscher an der Uebergangsstelle von der Elektrode zum Elektrolyten. Lenz[2]) und andere suchten, die scheinbare Vergrösserung des Widerstandes (also die Schwächung der hindurchgesandten Stromintensität) lediglich durch die Wirkung der Polarisation zu erklären.

Unter den späteren Forschern beschäftigte sich auch Jahn[3]) mit der Frage nach dem Uebergangswiderstande. Durch seine Untersuchungen an Elektroden von explosivem Antimon in Antimonchloridlösung sah sich Jahn gezwungen, um die Abweichung vom Ohm'schen Gesetze zu erklären, noch die Existenz eines Uebergangswiderstandes zuzulassen. Die Erklärung dieses Uebergangswiderstandes dürfte nach dem Verfasser in der Existenz einer die Kathode umgebenden Wasserstoffatmosphäre gesucht werden.

[1]) Pogg. Annm. 52 497, 1841.
[2]) Pogg. Annm. 59 203, 1843.
[3]) Wiedem. Annm. 31 939, 1887.

In neuerer Zeit ist die Frage nach dem Uebergangswiderstande von Lohnstein[4]) wieder aufgenommen und behandelt worden. Er untersuchte Zellen, in denen das Elektrodenmetall das Kation des Elektrolyten bildet und wandte nur Wechselströme von langer Periode an, wie sie durch einen langsam schwingenden Magneten in den Windungen eines Galvanometers erzeugt werden können. Die gebrauchte elektromotorische Kraft war von der Grössenordnung 0,0000122 V. Dabei fand er einen erheblichen Uebergangswiderstand, der bei blank polierten Elektroden viel grösser war, als bei den mit der elektrolytisch niedergeschlagenen Metallschicht bedeckten Elektroden.

Da die Frage nach dem Uebergangswiderstand bis jetzt noch keineswegs als abgeschlossen zu betrachten ist, so wurde in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe zu lösen versucht, die Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Zeit und von der Stromstärke eingehend zu untersuchen, und zwar sowohl gleichgerichteten, als auch Wechselstrom anzuwenden.

Den Uebergangswiderstand definieren wir mit Lohnstein und in Rücksicht und unter Vorwegnahme der unten folgenden eigenen Untersuchungen, als abkürzende Benennung für solche anomale Leitungsvorgänge an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Elektroden, welche als scheinbare Widerstandsvergrösserung der Zelle wirken und auch unter solchen Umständen auftreten, wo Polarisationswirkungen möglichst ausgeschlossen sind.

Um die Bedingungen, die die Definition des Uebergangswiderstandes auferlegt, möglichst zu realisieren,

[4]) Wiedem. Annm. 47 299, 1892.

nämlich die Polarisation herabzusetzen, wurden Zellen vom Typus $Zn\text{-}ZnSO_4\text{-}Zn$ und $Cu\text{-}CuSO_4\text{-}Cu$ angewandt, also solche Zellen, in welchen das Elektrodenmetall das Kation des Elektrolyten bildet.

Damit soll im folgenden zur Darstellung der eigentlichen Untersuchungen und Untersuchungsmethoden übergegangen werden.

I. Gruppe der Untersuchungen.

Untersuchung der Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Zeit mittelst Gleichstrom.

Mittelst dieser Versuche sollte die Frage entschieden werden, ob und in welcher Weise eine Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes eines Elektrolyten von der Zeit vorhanden ist.

Die Untersuchungen wurden an einer Zelle angestellt, die aus einem offenen zylindrischen Glasgefässe mit wässeriger Lösung von $ZnSO_4$, und aus zwei ganz in die Flüssigkeit eingetauchten quadratischen, blankpolierten Zinkelektroden bestand. Die Elektroden hatten je 100 cm^2 Fläche und 0,4 cm Dicke und waren derart im Glasgefässe gelagert, dass an ihnen befestigte Zinkstäbe durch Löcher von auf dem Gefässe gelagerten Holztraversen hindurchgingen, und in der Höhenstellung durch Klemmschrauben fixiert waren. Für jede Elektrode war eine besondere Traverse vorhanden. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug in unseren Versuchen 10 mm.

Da es in diesem Versuche nicht auf die Kenntnis des wirklichen Betrages des Gesamtwiderstandes der Zelle ankam, sondern nur auf seine zeitliche Aende-

rung, haben wir, begünstigt durch die ziemlich gleichmässige Zimmertemperatur, davon abgesehen, die Zelle in ein Bad zu stellen. Die einige Zehntel-Grad betragende Temperaturänderung, um die während des Versuches die Zimmertemperatur gestiegen oder gefallen ist, sind nicht wesentlich, da die Zunahme resp. Abnahme der Leitfähigkeit für diese kleine Temperaturänderung gering ist.

Der Versuch wurde so angestellt, dass der Strom eines Akkumulators mit möglichst konstanter Entladungsspannung durch die Zelle hindurchgeschickt wurde. Der Strommesser war direkt in den Hauptstromkreis eingeschaltet, so dass seine Ablesungen unmittelbar den durch die Zelle gehenden Strom angaben. Dagegen musste dann das Voltmeter in eine Abzweigung eingeschaltet werden, weswegen es bloss die Spannungsdifferenz zwischen den Punkten M und N abzulesen gestattete; aus dieser Spannungsdifferenz Δp ergab sich dann der Widerstand der Zelle aus

$$\Delta p = i\,(w_1 + w)$$

worin w_1 den bekannten Widerstand des Strommessers bedeutet,

$$\text{zu} \qquad w = \frac{\Delta p}{i} - w_1 .$$

Die Anordnung dieses Versuches ist aus Figur 1 zu entnehmen.

Mittelst des Regulierwiderstandes wurde der Widerstand des Kreises solange variiert, bis ein merklicher Strom durch den Kreis hindurchging. Wenn keine merkliche Aenderung des Stromes während einiger Minuten beobachtet werden konnte, wurde der Widerstand des Reostaten verkleinert und somit der hindurchgesandte Strom vergrössert. Es wurde

wieder eine Zeit lang abgewartet u. s. f., bis der durchgesandte Strom einen Wert erreichte, der mit der Zeit nicht konstant blieb. Das geschah in der Regel bei 0,003—0,006 A.

Nachdem der Stromkreis geschlossen war, wurden jede Minute gleichzeitige Ablesungen am Strommesser

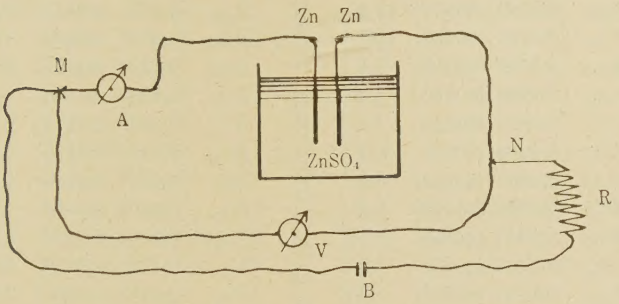


Fig. 1.

B = Bleiakkumulator.
A = Strommesser.
V = Voltmeter.
R = Regulierwiderstand.

und Voltmeter während einer halben Stunde vorgenommen. Nach dieser halben Stunde, als die Stromintensität und die Spannung sich mit der Zeit nur noch so wenig änderten, dass man nach Ablauf einer Minute noch keine merkliche Aenderung derselben konstatieren konnte, wurden die Ablesungen alle 5, dann alle 10, 15 Minuten und schliesslich nach je einer Stunde ausgeführt. Die Dauer eines jeden Versuches betrug mehrere Stunden und während der ganzen Zeit blieb der Strom geschlossen.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen nachfolgende Tabellen und Kurven.

Gleichstrom.

Zelle: Zn — Zn SO_4 — Zn. Abstand der Elektroden 10 mm.

Tabelle 1.

Zeit	Δp V	i A	$w\,\Omega$	t^0
1 Min.	0,1135	0,0065	16,5	17,2
2 „	0,1124	0,0075	13,9	
3 „	0,1107	0,0092	11,0	
4 „	0,1093	0,0108	9,1	
5 „	0,1083	0,0120	8,0	
6 „	0,1072	0,0130	7,1	
7 „	0,1064	0,0138	6,7	
8 „	0,1058	0,0143	6,4	
9 „	0,1052	0,0149	6,0	
10 „	0,1047	0,0155	5,7	
11 „	0,1042	0,0159	5,5	
12 „	0,1038	0,0163	5,3	
13 „	0,1034	0,0167	5,1	
14 „	0,1030	0,0170	5,0	
15 „	0,1028	0,0173	4,9	
16 „	0,1024	0,0176	4 8	
17 „	0,1021	0,0179	4,7	
18 „	0,1020	0,0182	4,6	
19 „	0,1018	0,0185	4,4	
20 „	0,1015	0,0188	4,4	
25 „	0,1006	0,0196	4,1	
30 „	0,1000	0,0202	3,9	
45 „	0,0984	0,0219	3,5	
1 h 00 „	0,0977	0,0228	3,3	
1 h 15 „	0,0971	0,0231	3,2	
1 h 35 „	0,0968	0,0237	3,1	
2 h 00 „	0,0961	0,0242	2,9	
2 h 30 „	0,0955	0,0248	2,8	
2 h 45 „	0,0950	0,0251	2,7	17,5

Tabelle 2.

Zeit	Δp V	i A	$w\,\Omega$	t^0
1 Min.	0,1309	0,0080	15,3	16,3
2 „	0,1274	0,0110	10,6	
3 „	0,1247	0,0140	7,9	
4 „	0,1231	0,0157	6,8	
5 „	0,1225	0,0166	6,4	
6 „	0,1220	0,0174	6,0	
7 „	0,1213	0,0179	5,7	
8 „	0,1209	0,0185	5,5	
9 „	0,1205	0,0189	5,3	
10 „	0,1201	0,0193	5,2	
11 „	0,1198	0,0197	5,0	
12 „	0,1194	0,0200	4,97	
13 „	0,1190	0,0202	4,89	
14 „	0,1188	0,0206	4,76	
15 „	0,1185	0,0209	4,67	
16 „	0,1181	0,0211	4,60	
17 „	0,1180	0,0214	4,53	
18 „	0,1178	0,0216	4,45	
19 „	0,1175	0,0218	4,39	
20 „	0,1172	0,0220	4,32	
25 „	0,1162	0,0230	4,05	
30 „	0,1154	0,0238	3,84	
45 „	0,1135	0,0258	3,40	
1 h 00 „	0,1120	0,0272	3,11	
1 h 10 „	0,1113	0,0280	2,97	
1 h 25 „	0,1102	0,0290	2,71	
1 h 40 „	0,1096	0,0299	2,66	
4 h 00 „	0,1036	0,0360	1,87	
4 h 40 „	0,1027	0,0367	1,80	
5 h 40 „	0,1018	0,0377	1,70	
6 h 40 „	0,1010	0,0383	1,63	16,3

Gleichstrom.

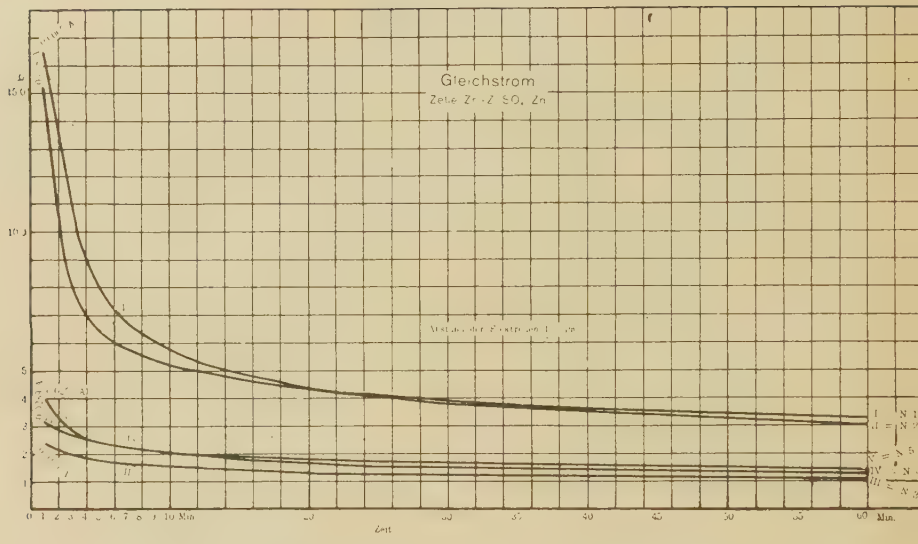
Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn. Abstand der Elektroden 10 mm.

Tabelle 3.

Zeit	Δp V	i A	w Ω	t^0
1 Min.	0,1291	0,0377	2,42	16,5
2 „	0,1266	0,0403	2,14	
3 „	0,1248	0,0418	1,98	
4 „	0,1237	0,0430	1,87	
5 „	0,1228	0,0440	1,79	
6 „	0,1220	0,0448	1,72	
7 „	0,1212	0,0455	1,66	
8 „	0,1205	0,0462	1,60	
9 „	0,1200	0,0469	1,55	
10 „	0,1195	0,0472	1,53	
11 „	0,1191	0,0477	1,49	
12 „	0,1188	0,0480	1,47	
13 „	0,1185	0,0483	1,45	
14 „	0,1182	0,0486	1,43	
15 „	0,1179	0,0489	1,41	
16 „	0,1177	0,0491	1,39	
17 „	0,1174	0,0493	1,38	
18 „	0,1172	0,0496	1,36	
19 „	0,1170	0,0498	1,34	
20 „	0,1168	0,0500	1,33	
25 „	0,1161	0,0506	1,29	
30 „	0,1155	0,0511	1,26	
45 „	0,1143	0,0523	1,18	
1 h 00 „	0,1137	0,0531	1,14	
1 h 10 „	0,1132	0,0534	1,12	
1 h 20 „	0,1130	0,0537	1,10	
1 h 30 „	0,1128	0,0540	1,08	
2 h 00 „	0,1123	0,0544	1,06	
3 h 00 „	0,1120	0,0550	1,04	
3 h 40 „	0,1118	0,0551	1,03	16,5

Tabelle 4.

Zeit	Δp V	i A	w Ω	t^0
1 Min.	0,1210	0,0289	3,18	16,6
2 „	0,1191	0,0308	2,87	
3 „	0,1180	0,0320	2,68	
4 „	0,1170	0,0330	2,54	
5 „	0,1161	0,0339	2,42	
6 „	0,1153	0,0347	2,32	
7 „	0,1147	0,0353	2,25	
8 „	0,1140	0,0359	2,17	
9 „	0,1134	0,0366	2,09	
10 „	0,1129	0,0371	2,04	
11 „	0,1123	0,0376	1,98	
12 „	0,1119	0,0381	1,93	
13 „	0,1114	0,0385	1,89	
14 „	0,1100	0,0389	1,83	
15 „	0,1106	0,0393	1,80	
16 „	0,1102	0,0397	1,77	
17 „	0,1100	0,0400	1,75	
18 „	0,1098	0,0402	1,73	
19 „	0,1095	0,0405	1,70	
20 „	0,1091	0,0408	1,67	
30 „	0,1072	0,0426	1,52	
45 „	0,1056	0,0442	1,39	
1 h 00 „	0,1047	0,0452	1,31	
1 h 30 „	0,1037	0,0462	1,24	
2 h 00 „	0,1030	0,0468	1,19	
3 h 00 „	0,1023	0,0475	1,15	
3 h 30 „	0,1021	0,0478	1,13	
6 h 00 „	0,980	0,0520	0,88	
7 h 00 „	0,971	0,0529	0,83	
8 h 00 „	0,968	0,0532	0,809	16,8



Aus den Beobachtungsresultaten dieser Versuche ist zu entnehmen:

Bei sehr kleinen Stromstärken ist der Gesamtwiderstand der Zelle in der Zeit konstant, dagegen zeigt sich ein rapider Abfall desselben mit der Vergrösserung der Stromstärke, wie es das folgende Beispiel veranschaulicht.

	Δp V	i A	$w\Omega$	
Schlusszeit je 3 Min.	0,0143	0,00010	142,0	keine zeitl. Aenderung d. Widerst.
	0,0216	0,00020	112,0	„ „ „ „ „
	0,0429	0,00080	52,6	„ „ „ „ „
	0,0325	0,00105	49,0	„ „ „ „ „
	0,0597	0,00130	44,9	„ „ „ „ „
	0,0690	0,00200	33,5	„ „ „ „ „
	0,0815	0,00320	24,5	Beginn d. zeitl. Aend. d. Widerst.

Wenn also die Stromstärke von 0,0001 bis auf 0,0032 Ω steigt, fällt der Widerstand der Zelle von

142,0 auf 24,5 Ω. Bis auf diese Stromstärke von 0,0032 A, die übrigens nicht immer dieselbe war, sondern im Intervalle von 0,003 bis auf 0,006 A schwankte, blieb der Gesamtwiderstand der Zelle mit der Zeit konstant. Dass es dem so ist, kann durch ein anderes Beispiel illustriert werden.

Schlusszeit je 3 Min.	Δp V	i A	w Ω	
	0,0898	0,004	21,45	keine zeitl. Aenderung d. Widerst.
	0,1000	0,0050	19,00	„ „ „ „ „
	0,1124	0,0065	16,5	Beginn d. zeitl. Aend. d. Widerst.

Man ersieht also aus diesem Beispiel, dass die Stromstärke, bei welcher die zeitliche Aenderung des Widerstandes eintrat, 0,0065 A betrug. Da die zahlreichen Versuche bei unserer Anordnung (Abstand der Elektroden = 10 mm) gezeigt haben, dass bei den unter 0,003 A angewandten Stromstärken die zeitliche Aenderung des Widerstandes fast niemals auftrat, dagegen aber bei Stromstärken über 0,006 A durchwegs zum Vorschein kam, so können wir mit einer gewissen Berechtigung das Intervall des Auftretens der zeitlichen Aenderung des Widerstandes auf 0,003—0,006 A feststellen.

Bei Anwendung von höheren Stromstärken zeigte sich bei geschlossenem Kreise ein gesetzmässiger Abfall des Widerstandes. Derselbe ist dann der näheren Untersuchung unterworfen worden, und als deren Resultate ergeben die Beobachtungen folgendes:

Der zeitliche Abfall des Widerstandes ist bei schwachen Stromstärken und bei geschlossenem Stromkreis bedeutend grösser, als bei grösseren Stromstärken, was Vergleich der Tabelle 1 und 3 veranschaulicht.

Stromstärke	Abfall des Widerst. nach 5 Min.	Widerst. nach 1 Min.
0,0065 *A*	8,5 Ω	16,50 Ω
0,0377 *A*	0,63 Ω	2,42 Ω

Den zeitlichen Ablauf des Gesamtwiderstandes bei noch grösseren Stromstärken zeigt folgendes Beispiel.

Zeit	Δp V	i A	w Ω
0 St. 5 Min.	0,2104	0,1022	1,058
0 „ 30 „	0,1984	0,1084	0,830
2 „ 00 „	0,1886	0,1133	0,664
6 „ 00 „	0,1828	0,1163	0,572
9 „ 00 „	0,1806	0,1172	0,542
24 „ 00 „	0,1772	0,1192	0,487

In diesem Versuche ist der Strom während 24 St. durch die Zelle hindurchgeschickt worden. Die ziemlich grossen Abnahmen des Widerstandes während der ersten halben Stunde verkleinern sich allmählich, so dass nach 6 Stunden der Widerstand 0,572 Ω beträgt, nach 9 St. 0,542 Ω und endlich nach 24 St. 0,487 Ω. Es zeigt sich, dass während der letzten 15 Stunden die Abnahme derselben nur 0,055 Ω war, aber auch hier blieb der Widerstand nicht absolut konstant, sondern nahm zwar langsam, aber fortwährend ab.

Vergleicht man den aus diesem Versuche entnommenen Wert des Widerstandes nach einem 24 St. dauernden Stromschluss mit demjenigen, aus dem spezifischen Leitvermögen berechneten Widerstand der Zelle, der in diesem Falle 0,225 Ω betragen würde, so ersieht man, dass der aus dem Versuche entnommene Wert 0,487 Ω den wirklichen Widerstand der Zelle ziemlich übertrifft, indem er den doppelten Betrag aufweist.

Es folgt daraus, dass eine Konstanz des Gesamtwiderstandes, wenn überhaupt, erst nach längerer Zeit eintritt, wahrscheinlicher ist eine sehr allmähliche asymptotische Annäherung an die X-Achse.

Vergleicht man aber den, aus den Versuchen bei kleinen Stromstärken entnommenen Wert des Widerstandes 142,0 Ω bei der Stromstärke 0,0001 A mit dem wirklichen Widerstande, so ist die Differenz bedeutend grösser als bei starken Strömen.

Das Vorhandensein dieser auffallenden Differenz lehrt mit völliger Deutlichkeit, dass wir in allen angeführten Versuchen mit einem, durch die Definition charakterisierten Uebergangswiderstande, zu tun haben, der zu dem gewöhnlichen additiv hinzukommt, und auf dessen Kosten auch die beobachteten Aenderungen zu setzen sind.

Die Veränderungen des Uebergangswiderstandes in Abhängigkeit von der Stromstärke zu untersuchen, ist Aufgabe der nachfolgenden Experimente.

II. Gruppe der Untersuchungen.

Untersuchung der Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Stromstärke mittelst Gleichstrom.

Die Zelle bestand auch jetzt aus blankpolierten Zn-Elektroden in einer wässerigen Lösung von $ZnSO_4$. Der leichteren Handhabung wegen wurde aber der Zelle eine andere Form gegeben.

In einem graduierten Glaszylinder von etwa 20 cm Höhe und innerem Durchmesser von 5,66 cm befand sich ein genau eingepasster, leicht beweglicher Zinkkolben von 4 mm Dicke. Der Kolben diente als die eine Elektrode, als die andere der kreisförmige Boden des Glaszylinders, der auch aus blankpoliertem Zink bestand. Der Glaszylinder war in die Rinne des

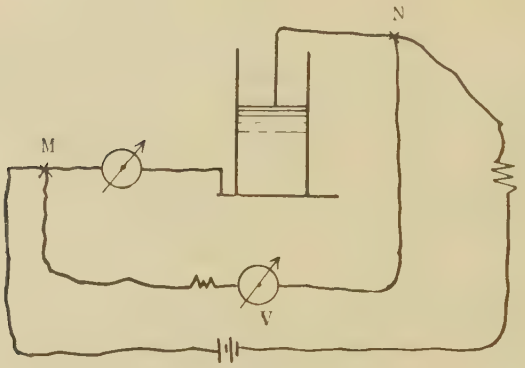


Fig. 2.

metallischen Bodens eingelassen und durch Schellack verdichtet. Der Kolben wurde mittelst einer dünnen Zinkstange in einem, aus hartem Holz hergestellten, in den Zylinder eingepassten Deckel geführt und durch eine Klemmschraube in beliebiger Höhe festgehalten. Diese Einrichtung gestattet, den Abstand zwischen den Elektroden zu fixieren und mit Leichtigkeit zu regulieren. Der Zylinder wird mit dem Elektrolyten nur bis an die untere Fläche des Kolbens gefüllt. Auch hier wurden die Elektroden am Anfange jedes Versuches in gleicher Weise behandelt, d. h. mit

Schmirgelpapier blank geputzt und poliert, dann gewaschen und mit Fliesspapier getrocknet.

Die Versuchsanordnung war derart, dass mit zwei Akkumulatoren gearbeitet wurde. Ein Teil der Versuche dieser Versuchsreihe (Tab. 5—8) wurde nach der in Fig. 2 gezeigten Schaltung ausgeführt, wo das Voltmeter in einem Nebenzweige sich befand, und

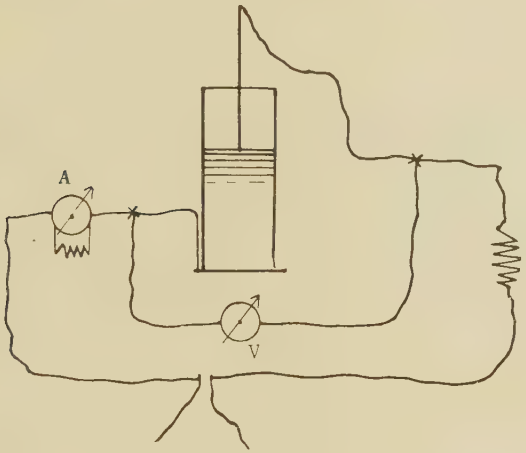


Fig. 3.

die Spannungsdifferenz in den Punkten *M* und *N* angab, das Ampèremeter war in den Hauptkreis eingeschaltet und mass den durch die Zelle durchgeschickten Strom.

Bei den anderen Versuchen dieser Reihe (Tab. 9—18) war die Schaltung nach Figur 3. In dieser Anordnung gab das Voltmeter direkt die Klemmenspannung der Zelle an. Die am Ampèremeter abgelesene Stromstärke war jedoch noch nicht diejenige des durch die Zelle hindurchgehenden Stromes; diese

wurde in bekannter Weise aus der ersteren ermittelt.

Nachdem durch einen Vorversuch die Widerstände im Widerstandskasten angenähert bestimmt worden waren, um die gewünschten Stromstärken zu erzielen, wurde der Kreis geschlossen, und ein Strom von einigen Milliampères durch den Elektrolyten hindurchgeschickt. Es wurde bei diesen Versuchen 1 Minute abgewartet,[1]) das ist etwa in diesem Falle so lange, bis die zeitlichen Schwankungen des Stromes und der Spannung so klein geworden waren, dass man die Ausschläge an beiden Instrumenten gut ablesen konnte. Sofort nach der ersten Ablesung wurde der durchgesandte Strom mittelst des Regulierwiderstandes vergrössert. Die nächste Ablesung folgte nach 1 Minute und dieselbe Prozedur wiederholte sich so lange, als die Stromstärken und Spannungen an beiden Instrumenten ablesbar waren. Der Strom wurde in der Richtung von oben nach unten durch die Zelle hindurchgeschickt.

Bezüglich des Intervalles der verwendeten Stromstärke sind die Versuche in zwei Gruppen geteilt. In der einen Gruppe ist das Intervall 0,02—0,1 A, in der anderen 0,04—0,2 A. Kleinere Ströme wurden nicht verwendet, weil sich bei diesen, infolge eines rapiden Abfalls des Uebergangswiderstands, nur schwer eine Gesetzmässigkeit finden lassen würde.

Eine analoge Reihe von Versuchen wurde auch mit einer ähnlich gebauten Zelle vom Typus Cu-Cu SO_4-Cu ausgeführt.

---

[1]) Es sind auch Versuche ausgeführt worden, bei denen die Schlusszeit des Stromes je 5 Minuten dauerte. Die Ergebnisse sind ganz analog denjenigen mit 1 Minute Schlusszeit (siehe Tab. 5—8)

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen nachfolgende Tabellen.

In den Tabellen 5—8, die bei dem Schaltungsschema, Fig. 2, sich ergaben, bedeutet i die Intensität des durch die Zelle hindurchgesandten Stromes, Δp die Spannungsdifferenz in den Punkten M und N. Daraus wurde dann der Widerstand der Zelle nach der Formel

$$w = \frac{\Delta p}{i} - w_1 , w_0 w_1 ,$$

den Widerstand des Strommessers, in unseren Versuchen = 1 Ω berechnet. In den Tabellen 9—18, die dem Schaltungsschema, Fig. 3, entsprechen, ist i wieder die Intensität des durch die Zelle hindurchgesandten Stromes und Δp die Klemmenspannung der Zelle, weshalb sich jetzt der Widerstand aus der Formel

$$w_{bb} = \frac{\Delta p}{i}$$

ergibt.

Mittelst dieser so berechneten Werte von w_{bb} und den Werten von i wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte der Konstanten a und b für die Formel

$$w = a + \frac{b}{i}$$

und mit Hülfe deren aus der gleichen Formel das w_{ber}, der berechnete Widerstand ermittelt.

δ bedeutet die Differenzen zwischen w_{bb} und w_{ber}. In der Rubrik t steht die am Anfang und am Ende gemessene Temperatur der Zelle.

Gleichstrom.

Zelle: Zn — Zn SO_4 — Zn. Abstand d. Elektroden 80 mm. Schlusszeit je 5 Min.

Tabelle 5.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,252	0,0217	10,61	10,62	— 0,01	15,4
0,279	0,0252	10,07	10,15	— 0,08	
0,312	0,0291	9,72	9,75	— 0,03	
0,359	0,0348	9,31	9,33	— 0,02	
0,420	0,0421	8,95	8,96	— 0,01	
0,492	0,0509	8,67	8,66	+ 0,01	
0,513	0,0536	8,57	8,58	— 0,01	
0,565	0,0599	8,43	8,44	— 0,01	
0,595	0,0635	8,37	8,39	— 0,02	
0,629	0,0677	8,29	8,30	— 0,01	
0,717	0,0779	8,20	8,15	+ 0,05	
0,768	0,0839	8,16	8,08	+ 0,08	15,5
	$a = 7{,}20$		$b = 0{,}07425$		

Tabelle 6.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,250	0,0217	10,52	10,58	— 0,06	15,8
0,279	0,0251	10,11	10,12	— 0,01	
0,311	0,0290	9,72	9,73	— 0,01	
0,358	0,0343	9,43	9,34	+ 0,09	
0,418	0,0420	8,95	8,95	0,00	
0,452	0,0461	8,80	8,80	0,00	
0,512	0,0535	8,57	8,58	— 0,01	
0,595	0,0635	8,37	8,36	+ 0,01	
0,640	0,0690	8,28	8,27	+ 0,01	
0,683	0,0743	8,19	8,19	0,00	
0,725	0,0794	8,13	8,13	0,00	
0,768	0,0844	8,09	8,07	+ 0,02	16,0
	$a = 7{,}21$		$b = 0{,}07315$		

Gleichstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn. Abstand d. Elektroden 160 mm.
Schlusszeit je 5 Min.

Tabelle 7.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,438	0,0232	17,87	17,81	+ 0,06	16,1
0,511	0,0281	17,18	17,27	— 0,09	
0,572	0,0322	16,76	16,83	— 0,07	
0,715	0,0414	16,25	16,27	— 0,02	
0,796	0,0467	16,05	16,05	0,00	
0,848	0,0500	15,96	15,94	+ 0,02	
0,991	0,0593	15,71	15,68	+ 0,03	
1,059	0,0637	15,62	15,59	+ 0,03	
1,102	0,0667	15,56	15,53	+ 0,03	
1,156	0,0702	15,46	15,47	— 0,01	
1,218	0,0743	15,39	15,41	— 0,02	
1,261	0,0771	15,35	15,37	— 0,02	16,6

$a = 14{,}32$ $b = 0{,}08092$

Tabelle 8.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,415	0,0225	17,44	17,47	— 0,03	16,3
0,482	0,0269	16,91	16,93	— 0,02	
0,578	0,0331	16,46	16,42	+ 0,04	
0,661	0,0386	16,12	16,10	+ 0,02	
0,789	0,0470	15,79	15,76	+ 0,03	
0,916	0,0555	15,50	15,52	— 0,02	
0,918	0,0598	15,40	15,42	— 0,02	
1,062	0,0651	15,30	15,32	— 0,02	
1,150	0,0709	15,22	15,23	— 0,01	
1,231	0,0761	15,17	15,16	+ 0,01	
1,303	0,0810	15,09	15,10	— 0,01	
1,379	0,0860	15,03	15,04	— 0,01	16,5

$a = 14{,}19$ $b = 0{,}07384$

Gleichstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn. Abstand d. Elektroden 80 mm. Schlusszeit je 1 Minute.

Tabelle 9.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,376	0,04072	9,23	9,24	— 0,01	17,2
0,452	0,05134	8,80	8,84	— 0,04	
0,580	0,06830	8,49	8,46	+ 0,03	
0,680	0,08200	8,29	8,26	+ 0,03	
0,826	0,1019	8,11	8,08	+ 0,03	
0,936	0,1171	7,99	7,97	+ 0,02	
1,074	0,1356	7,92	7,88	+ 0,04	
1,182	0,1509	7,83	7,82	+ 0,01	
1,318	0,1694	7,78	7,77	+ 0,01	
1,428	0,1849	7,72	7,73	— 0,01	
1,490	0,1935	7,70	7,71	— 0,01	
1,560	0,2030	7,68	7,69	— 0,01	17,4

$a = 7{,}302$ $b = 0{,}07912$

Tabelle 10.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,382	0,04129	9,25	9,29	— 0,04	17,5
0,460	0,05170	8,90	8,86	+ 0,04	
0,584	0,06928	8,43	8,44	— 0,01	
0,686	0,08337	8,23	8,22	+ 0,01	
0,844	0,1050	8,04	8,01	+ 0,03	
0,956	0,1208	7,91	7,90	+ 0,01	
1,102	0,1409	7,82	7,80	+ 0,02	
1,176	0,1517	7,75	7,75	0,00	
1,260	0,1637	7,70	7,71	— 0,01	
1,360	0,1774	7,67	7,67	0,00	
1,482	0,1946	7,62	7,63	— 0,01	
1,626	0,2145	7,58	7,59	— 0,01	18,5

$a = 7{,}18$ $b = 0{,}0870$

Gleichstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn. Abstand d. Elektroden 160 mm.
Schlusszeit je 1 Minute.

Tabelle 11.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,594	0,03682	16,13	16,04	+ 0,09	18,7
0,708	0,04544	15,58	15,04	— 0,06	
0,918	0,06054	15,16	15,21	— 0,05	
1,053	0,07029	14,98	15,03	— 0,05	
1,266	0,08538	14,83	14,83	0,00	
1,449	0,09880	14,67	14,71	— 0,04	
1,635	0,1116	14,65	14,61	+ 0,04	
1,902	0,1307	14,55	14,51	+ 0,04	
2,097	0,1448	14,48	14,45	+ 0,03	
2,421	0,1679	14,42	14,38	+ 0,04	
2,625	0,1829	14,35	14,34	+ 0,01	
2,883	0,2014	14,32	14,30	+ 0,02	19,0

$a = 13{,}91$ $b = 0{,}0786$

Tabelle 12.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,624	0,03792	16,55	16,38	+ 0,17	17,8
0,750	0,04730	15,86	15,93	— 0,07	
0,957	0,06141	15,58	15,51	+ 0,07	
1,107	0,07231	15,31	15,30	+ 0,01	
1,329	0,08837	15,04	15,09	— 0,05	
1,683	0,1128	14,92	14,88	+ 0,04	
1,773	0,1201	14,76	14,83	— 0,07	
1,938	0,1315	14,74	14,77	— 0,03	
2,139	0,1453	14,72	14,71	+ 0,01	
2,298	0,1567	14,66	14,67	+ 0,01	
2,481	0,1697	14,62	14,62	0,00	
2,700	0,1852	14,58	14,58	0,00	18,4

$a = 14{,}12$ $b = 0{,}0856$

Gleichstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu. Abstand d. Elektroden 81,2 mm.
Schlusszeit je 1 Minute.

Tabelle 15.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,210	0,01830	11,47	11,47	0,00	19,4
0,252	0,02458	10,25	10,34	— 0,09	
0,292	0,03028	9,64	9,74	— 0,10	
0,333	0,03620	9,20	9,31	— 0,11	
0,361	0,03999	9,03	9,10	— 0,07	
0,392	0,04428	8,85	8,90	— 0,05	
0,432	0,05008	8,63	8,70	— 0,07	
0,486	0,05734	8,48	8,49	— 0,01	
0,556	0,06724	8,27	8,29	— 0,02	
0,601	0,07319	8,21	8,19	+ 0,02	
0,653	0,08067	8,10	8,09	+ 0,01	
0,722	0,08988	8,03	7,99	+ 0,04	
0,752	0,09438	7,97	7,95	— 0,02	
0,802	0,1012	7,92	7,89	+ 0,03	
0,842	0,1067	7,89	7,85	+ 0,04	
0,885	0,1128	7,85	7,81	+ 0,04	
0,932	0,1197	7,79	7,77	+ 0,02	
0,957	0,1232	7,77	7,75	+ 0,02	19,5

$a = 7{,}10$ $b = 0{,}0799$

Tabelle 16.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,210	0,01840	11,41	11,45	— 0,04	19,3
0,252	0,02458	10,25	10,32	— 0,07	
0,292	0,03028	9,64	9,68	— 0,04	
0,332	0,03618	9,18	9,23	— 0,05	
0,358	0,04002	8,95	9,02	— 0,07	
0,389	0,04471	8,70	8,80	— 0,10	
0,429	0,05021	8,53	8,60	— 0,07	
0,481	0,05749	8,37	8,39	— 0,02	
0,551	0,06739	8,17	8,18	— 0,01	
0,592	0,07358	8,04	8,07	— 0,03	
0,648	0,08102	8,00	7,97	+ 0,03	
0,713	0,09027	7,90	7,88	+ 0,02	
0,742	0,09458	7,85	7,82	+ 0,03	
0,794	0,1019	7,79	7,76	+ 0,03	
0,830	0,1074	7,73	7,73	0,00	
0,873	0,1133	7,70	7,68	+ 0,02	
0,921	0,1201	7,67	7,64	+ 0,03	
0,975	0,1277	7,63	7,60	+ 0,03	19,8

$a = 6{,}96$ $b = 0{,}0825$

Gleichstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu. Abstand d. Elektroden 159,2 mm.
Schlusszeit je 1 Minute.

Tabelle 17.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,424	0,02388	17,76	17,74	+ 0,02	19,2
0,562	0,03419	16,44	16,44	0,00	
0,608	0,03786	16,06	16,15	— 0,09	
0,662	0,04169	15,88	15,90	— 0,02	
0,726	0,04637	15,66	15,65	+ 0,01	
0,810	0,05285	15,33	15,38	— 0,05	
0,862	0,05659	15,23	15,25	— 0,02	
0,920	0,06070	15,16	15,13	+ 0,03	
0,986	0,06597	14,95	14,99	— 0,04	
1,066	0,07177	14,85	14,87	— 0,02	
1,164	0,07908	14,72	14,73	— 0,01	
1,232	0,08384	14,69	14,66	+ 0,03	
1,282	0,08759	14,64	14,61	+ 0,03	
1,322	0,09059	14,59	14,57	+ 0,02	
1,396	0,09602	14,54	14,50	+ 0,04	
1,462	0,1008	14,50	14,45	+ 0,05	
1,534	0,1062	14,45	14,40	+ 0,05	19,5

$a = 13{,}43$ $b = 0{,}103$

Tabelle 18.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,406	0,02397	16,94	16,85	+ 0,09	19,5
0,480	0,02950	16,27	16,22	+ 0,05	
0,544	0,03448	15,78	15,83	— 0,05	
0,590	0,03805	15,51	15,61	— 0,10	
0,644	0,04188	15,38	15,42	— 0,04	
0.710	0,04665	15,22	15,22	0,00	
0,796	0,05312	14,98	15,01	— 0,03	
0,904	0,06118	14,78	14,81	— 0,03	
0,974	0,06613	14,73	14,71	+ 0,02	
1,054	0,07193	14,65	14,61	+ 0,04	
1,152	0,07924	14,54	14,51	+ 0,03	
1,222	0,08409	14,53	14,45	+ 0,08	
1,266	0,08787	14,41	14,41	0,00	
1,322	0,09199	14,37	14,37	0,00	
1,384	0,09628	14,37	14,33	+ 0,04	19,7

$a = 13{,}50$ $b = 0{,}0803$

Zusammenstellung.

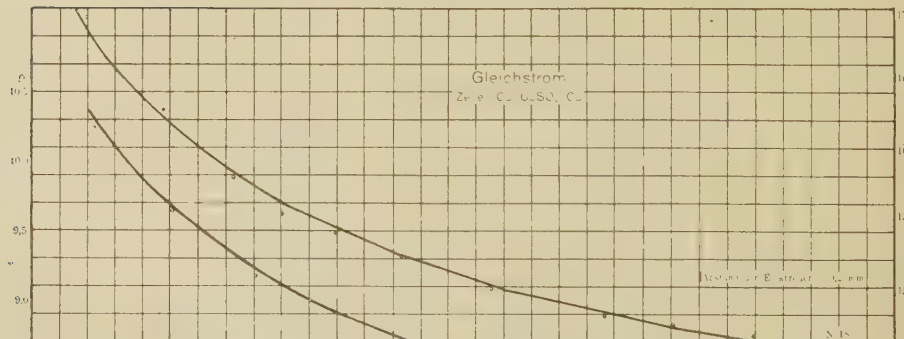
Gleichstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn.

Abstand der Elektroden	a	b
80 mm	7,200	0,07425
	7,210	0,07315
	7,302	0,07912
	7,180	0,08700
	7,108	0,08110
	7,110	0,07990
160 mm	14,32	0,08092
	14,19	0,07384
	13,91	0,07860
	14,12	0,08560

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu.

Abstand der Elektroden	a	b
81,2 mm	7,10	0,0799
	6,96	0,0825
159,2 mm	13,43	0,103
	13,50	0,0803



Wird der Widerstand der Zelle, wie ihn die Tabellen aufweisen, als Funktion der Stromstärke graphisch dargestellt, so zeigt die entsprechende Kurve folgende Eigenschaft. Zunächst fällt sie rasch ab, um sich dann der i-Achse asymptotisch zu nähern, wobei sie stets ihre konvexe Seite nach unten kehrt, ohne irgendwelche wesentliche Unregelmässigkeiten zu enthalten.

Um die Gesetzmässigkeit, die in dieser Abhängigkeit des Gesamtwiderstandes w von der Stromstärke i liegt, analytisch auszudrücken, wurde der Ansatz gemacht.

$$w = a + \frac{b}{i}$$

und die Grössen a und b wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate in bekannter Weise berechnet. Ueber die Dimensionen von a und b lässt sich leicht ein Aufschluss geben, a muss die gleiche Dimension, wie der Widerstand haben, b ist von der Dimension einer Spannung.

Die Werte von a und b sind, wie aus den Tabellen hervorgeht, für verschiedene Versuchsreihen durchwegs von derselben Grössenordnung und unterscheiden sich, bis auf wenige Ausnahmen, nur unwesentlich voneinander. Vergleicht man die berechneten Werte der Konstanten a für die zwei angewandten Abstände zwischen den Elektroden, also für beide Längen der untersuchten elektrolytischen Flüssigkeitszylinder, so ersieht man eine Abhängigkeit der Konstanten a von dem Abstand der Elektroden. Sie äussert sich durchwegs in einer merklich direkten Proportionalität.

Für die Zelle Zn-$ZnSO_4$-Zn ist aus den Tab. 5 und 7 zu ersehen.

Abstand der Elektroden 80 mm $a = 7{,}20\ \Omega$
„ „ „ 160 mm $a = 14{,}32\ \Omega$

Für die Zelle $Cu\text{-}CuSO_4\text{-}Cu$ zeigen die Tab. 16 und 18.

Abstand der Elektroden 81,2 mm $a = 6{,}96\ \Omega$
„ „ „ 159,2 mm $a = 13{,}50\ \Omega$

Die aus den Beobachtungen berechneten Werte für w stimmen mit denjenigen, aus der Gleichung

$$w = a + \frac{b}{i}$$

bestimmten, ganz befriedigend überein. Die Differenzen sind fast ebenso oft mit + als mit — Vorzeichen behaftet, was auf die unvermeidliche Ungenauigkeit der Beobachtungen, nicht aber auf die Unrichtigkeit des Ansatzes

$$w = a + \frac{b}{i}$$

zurückzuführen ist.

Was die angewandten Stromintensitäten anbetrifft, so war der Vorgang für beide benutzten Stromintensitätsintervalle der analoge, die aus den entsprechenden Tabellen berechneten Werte von a unterscheiden sich sehr unbeträchtlich, was die Gültigkeit des angewandten Ansatzes

$$w = a + \frac{b}{i}$$

im ganzen Intervalle der von uns in Betracht gezogenen Strömen prüft.

Schliesslich, um die Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Stromstärke noch allseitiger zu prüfen, wurde die Richtung des Stromes

Gleichstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn. Abstand der Elektroden 80 mm. Schlusszeit je 1 Minute.

Tabelle 13.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,380	0,04130	9,20	9,24	— 0,04	17,6
0,458	0,05171	8,86	8,81	+ 0,05	
0,582	0,06949	8,38	8,38	0,00	
0,684	0,08358	8,18	8,16	+ 0,02	
0,840	0,1054	7,97	7,94	+ 0,03	
0,946	0,1209	7,83	7,84	— 0,01	
1,096	0,1415	7,75	7,73	+ 0,02	
1,182	0,1545	7,65	7,68	— 0,03	
1,406	0,1858	7,57	7,58	— 0,01	
1,580	0,2101	7,52	7,52	0,00	
1,670	0,2229	7,49	7,50	— 0,01	
1,762	0,2356	7,48	7,48	0,00	17,9

$a = 7{,}108$ $b = 0{,}0811$

Tabelle 14.

Δp V	i A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,374	0,04133	9,05	9,04	+ 0,01	17,9
0,448	0,05196	8,62	8,65	— 0,03	
0,576	0,06952	8,29	8,26	+ 0,03	
0,680	0,08380	8,11	8,06	+ 0,05	
0,832	0,1058	7,86	7,86	0,00	
0,942	0,1211	7,78	7,77	+ 0,01	
1,088	0,1420	7,66	7,67	— 0,01	
1,152	0,1508	7,64	7,64	0,00	
1,284	0,1696	7,57	7,58	— 0,01	
1,424	0,1889	7,54	7,53	+ 0,01	
1,600	0,2138	7,48	7,48	0,00	
1,742	0,2337	7,45	7,45	0,00	18,0

$a = 7{,}11$ $b = 0{,}0799$

geändert, um zu ermitteln, ob etwa nicht die Wirkung der Konvektion im Falle des Ueberganges des Stromes von oben nach unten mitwirke und nicht einen ausschlaggebenden Faktor bilde. Wie aus den Tab. 13 und 14 zu ersehen ist, ist das nicht der Fall, die Richtung des durchgesandten Stromes ist ohne Belang, wie der analoge Verlauf des Uebergangswiderstandes zeigt.

III. Gruppe der Untersuchungen.

Untersuchung der Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Stromstärke mittelst Wechselstrom.

Um die Wirkung der Polarisation in den benutzten Zellen so viel, als irgend möglich, auszuschliessen, wurde Wechselstrom von kurzer Periode angewandt. Der benutzte Wechselstrom der städtischen Zentrale von etwa 100 V Spannung und 51 Perioden konnte, mittelst eines Spannungsteiles, in niedrigeren Spannungen gebraucht werden.

Der Teiler bestand aus einem, von isolierten Eisenlamellen von 0,3 mm Dicke zusammengesetzten Ring, der mit 2 mm dickem, isoliertem Kupferdraht umsponnen war. Der Ring war in zehn Abteilungen geteilt, wodurch der von der Zentrale gelieferte Strom in Abstufungen von je 10 V verwendet werden konnte.

Der Versuch musste jetzt, wegen der grossen Eigenwiderstände der benutzten Strommesser, in der schon auf S. 15 beschriebenen Weise ausgeführt werden. Der Strommesser gab in dieser Anordnung nicht mehr unmittelbar den durch die Zelle gehenden Strom an. Der letzte wurde in bekannter Weise

berechnet. Dagegen konnte man jetzt mittelst des Voltmeters direkt die Klemmspannungen der Zelle messen.

Die Anordnung des Versuches zeigt Fig. 4.

Die benutzten, von der „The Cambridge Scientific Instrument Co. Ltd." in Cambridge hergestellten Ther-

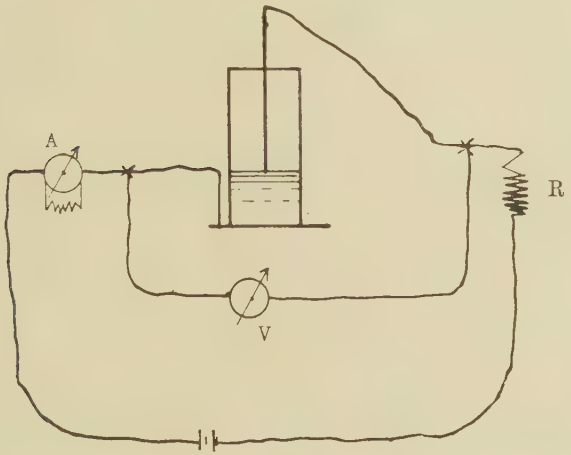


Fig. 4.

A = Strommesser (Thermoammeter mit passendem Nebenschlusswiderstand.
V = Voltmeter (Thermoammeter mit passendem Vorschaltwiderstand.
R = Regulierwiderstand.

moammeter Dudell's, Patent 1900, sind sowohl für Gleichstrom, als für Wechselstrom zu gebrauchen. Das Prinzip ihrer Wirkung ist folgendes:

Der Strom geht durch einen induktionsfreien 153,6 bezw. 154,0 Ω betragenden Widerstand, der sich in der Nähe eines Thermoelementes befindet. Der vom

Thermoelement erzeugte Strom liefert den Ausschlag. Die Instrumente können Ströme bis zu 10 Milliampères messen und geben direkt die Stromstärken und Spannungen als effektive Grössen an. Sie wurden mit Gleichstrom geaicht, indem sie mit einem Normal-Gleichstrom-Millivolt-Ampèremeter verglichen wurden.

Der Gang des Versuches war dem, mit Gleichstrom ausgeführten, ganz analog. Ebenso wie dort, wurden auch jetzt Ströme von 0,02 A bis auf 0,1 A verwendet, dann aber die Stromintensität vervierfacht und von 0,1 A bis auf 0,37 A hinaufgeführt. Durch Schluss des Kreises wurde der Strom durch die Zelle hindurchgeschickt. Die Ablesungen erfolgten nach 1½ Minuten.

Sofort nach den gleichzeitigen Ablesungen an beiden Instrumenten wurde der Kreis geöffnet, der hindurchgeschickte Strom vergrössert, es wurden wieder 1½ Minuten abgewartet u. s. f. Zwischen Oeffnen und Schliessen des Stromkreises, zwecks Aenderung des Widerstandes am Widerstandskasten waren 15 Sekunden verflossen.

Bei schwachen Strömen spielt die Zeit des Stromschlusses keine wesentliche Rolle. Die Sache verhält sich ganz anders bei stärkeren Strömen, wo der Durchgang des Stromes eine beträchtliche Temperaturänderung verursacht. Deswegen war bei stärkeren Strömen[1]) die Schlusszeit je 1½ Minuten, also gerade so viel, als nötig war, damit die Zeiger der Instrumente sich auf Konstant einstellten und die

[1]) Es wurden bei schwachen Strömen auch Versuche mit 5 Minuten langer Schlusszeit ausgeführt. Die Ergebnisse sind ganz analog denjenigen mit 1½ Minuten langer Schlusszeit (siehe Tab. 27 bis 30).

gleichzeitigen Ablesungen ausgeführt werden konnten. Es wurden, mittelst Wechselstrom, dieselben Zellen untersucht, wie mittelst Gleichstrom, also Zelle vom Typus $Zn\text{-}ZnSO_4\text{-}Zn$ und $Cu\text{-}CuSO_4\text{-}Cu$.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen nachfolgende Tabellen. In denselben bedeutet Δp_{eff} die direkt am Instrument abgelesene effektive Klemmenspannung der Zelle, i_{eff} die durch die Zelle hindurchgesandte effektive Stromstärke. Aus diesen wurde dann nach der Formel

$$w = \frac{\Delta p_{eff}}{i_{eff}}$$

der Widerstand der Zelle w_{bb} berechnet. Mittelst dieser so berechneten Werte von w_{bb} und der Stromstärke i_{eff} ergaben sich die Konstanten a und b des Ansatzes

$$w = a + \frac{b}{i_{eff}}$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die so bestimmten Werte von a und b wurden dann wieder in die Formel eingesetzt und so wurde w_{ber} berechnet. Die Differenzen zwischen w_{bb} und w_{ber} sind durch die Werte von δ dargestellt. Die Rubrik von t enthält die am Anfang und Ende des Versuches gemessenen Temperaturen der Zelle.

Wechselstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn. Abstand der Elektroden 80 mm. Schlusszeit je $1^1/_2$ Minute.

Tabelle 19.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,9630	0,1016	9,48	9,46	+ 0,02	17,6
1,0920	0,1197	9,12	9,13	— 0,01	
1,2660	0,1431	8.85	8,84	+ 0,01	
1,4130	0,1639	8,62	8,65	— 0,03	
1,6380	0,1943	8,43	8,44	— 0,01	
1,7730	0,2135	8,32	8,34	— 0,02	
1,9260	0,2327	8,27	8,25	+ 0,02	
2,1480	0,2623	8,18	8,15	+ 0,03	
2,4240	0,3000	8,08	8,05	+ 0,03	
2,5770	0,3220	8,00	8,00	0,00	
2,7570	0,3462	7,96	7,95	+ 0,01	
2,9280	0,3693	7,92	7,91	+ 0,01	18,1
	$a = 7{,}33$			$b = 0{,}216$	

Tabelle 20.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
1,113	0,1196	9,30	9,31	— 0,01	17,9
1,296	0,1430	9,03	9,00	+ 0,03	
1,467	0,1669	8,79	8,81	— 0,02	
1,659	0,1934	8,58	8,59	— 0,01	
1,809	0,2134	8,48	8,48	0,00	
1,980	0,2345	8,44	8,38	+ 0,06	
2,181	0,2622	8,32	8,28	+ 0,04	
2,316	0,2807	8,25	8,22	+ 0,03	
2,430	0,2965	8,19	8,18	+ 0,01	
2,610	0,3215	8,12	8,12	0,00	
2,817	0,34,91	8,07	8,06	+ 0,01	
2,994	0,3734	8,02	8,02	0,00	18,4
	$a = 7{,}41$			$b = 0{,}228$	

Wechselstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn. Abstand der Elektroden 160 mm.
Schlusszeit je $1^1/_2$ Minute.

Tabelle 21.

Δ_{peff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
1,620	0,1009	16,05	16,02	+ 0,02	17,8
1,872	0,1194	15,68	15,76	— 0,08	
2,190	0,1402	15,63	15,55	+ 0,08	
2,478	0,1606	15,43	15,39	+ 0,04	
2,844	0,1867	15,23	15,24	— 0,01	
3,080	0,2045	15,11	15,16	— 0,05	
3,384	0,2245	15,08	15,08	0,00	
3,726	0,2475	15,05	15,01	+ 0,04	
3,924	0,2622	14,97	14,97	0,00	
4,152	0,2779	14,94	14,94	0,00	
4,410	0,2964	14,91	14,90	+ 0,01	
4,710	0,3168	14,87	14,86	+ 0,01	18,5

$a = 14{,}31$ $b = 0{,}174$

Tabelle 22.

Δ_{peff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
1,866	0,1190	15,68	15,65	+ 0,03	18,0
1,938	0,1244	15,58	15,58	0,00	
2,172	0,1406	15,45	15,41	+ 0,04	
2,466	0,1622	15,20	15,23	— 0,03	
2,826	0,1876	15,06	15,08	— 0,02	
3,072	0,2057	14,94	14,99	— 0,05	
3,372	0,2264	14,89	14,91	— 0,02	
3,732	0,2514	14,84	14,83	— 0,01	
3,948	0,2661	14,83	14,79	+ 0,04	
4,158	0,2826	14,71	14,75	— 0,04	
4,434	0,3011	14,66	14,71	— 0,04	
4,740	0,3231	14,66	14,67	— 0,01	18,7

$a = 14{,}10$ $b = 0{,}184$

Wechselstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu. Abstand d. Elektroden 81,2 mm. Schlusszeit je $1^1/_2$ Minute.

Tabelle 23.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,918	0,1006	9,13	9,11	+ 0,02	16,9
1,059	0,1198	8,84	8,84	0,00	
1,206	0,1394	8,65	8,64	+ 0,01	
1,383	0,1640	8,43	8,45	— 0,02	
1,590	0,1925	8,26	8,29	— 0,03	
1,740	0 2129	8,17	8,20	— 0,03	
1,899	0,2328	8,15	8,13	+ 0,02	
2,121	0,2620	8,09	8,05	+ 0,04	
2,250	0,2805	8,02	8,01	+ 0,01	
2,355	0,2959	7,97	7,97	0,00	
2,514	0,3175	7,92	7,93	— 0,01	
2,697	0,3425	7,87	7,89	— 0,02	17,8
	$a = 7{,}385$		$b = 0{,}1743$		

Tabelle 24.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,885	0,09161	9,66	9,52	+ 0,14	17,0
0,939	0,1017	9,23	9,31	— 0,08	
1,098	0,1232	8,91	8,99	— 0,08	
1,284	0,1474	8,71	8,74	— 0,03	
1,443	0,1697	8,50	8,57	— 0,07	
1,656	0,1982	8,36	8,31	+ 0,05	
1,998	0,2412	8,28	8,24	+ 0,04	
2,217	0,2708	8,19	8,16	+ 0,03	
2,346	0,2885	8,13	8,12	+ 0,01	
2,490	0,3073	8,10	8,08	+ 0,02	
2,661	0,3304	8,05	8,03	+ 0,02	
2,832	0,3534	8,01	8,00	+ 0,01	17,7
	$a = 7{,}46$		$b = 0{,}189$		

Wechselstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu. Abstand d. Elektroden 159,2 mm.
Schlusszeit je $1^1/_2$ Minute.

Tabelle 25.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
1,602	0,1009	15,87	15,88	— 0,01	16,9
1,854	0,1187	15,61	15,64	— 0,03	
2,160	0,1394	15,49	15,43	+ 0,06	
2,454	0,1602	15,34	15,28	+ 0,06	
2,814	0,1860	15,13	15,14	— 0,01	
3,072	0,2053	14,96	15,06	— 0,10	
3,360	0,2249	14,94	14,99	— 0,05	
3,714	0,2491	14,91	14,92	— 0,01	
3,912	0,2630	14,87	14,88	— 0,01	
4,146	0,2799	14,81	14,85	— 0,04	
5,028	0,3391	14,82	14,75	+ 0,07	
5,400	0,3661	14,75	14,71	+ 0,04	17,8

$a = 14{,}27$ $b = 0{,}1623$

Tabelle 26.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
1,578	0,0990	15,94	15,98	— 0,04	16,7
1,836	0,1167	15,73	15,73	0,00	
2,424	0,1579	15,35	15,36	— 0,01	
2,784	0,1829	15,22	15,21	+ 0,01	
3,036	0,2006	15,13	15,12	+ 0,01	
3,300	0,2187	15,09	15,07	+ 0,02	
3,660	0,2433	15,04	14,99	+ 0,05	
3,846	0,2568	14,98	14,96	+ 0,02	
4,086	0,2737	14,93	14,92	+ 0,01	
4,338	0,2914	14,89	14,87	+ 0,02	
4,620	0,3122	14,80	14,84	— 0,04	
4,944	0,3345	14,78	14,81	— 0,03	18,0

$a = 14{,}31$ $b = 0.1658$

Wechselstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu. Abstand d. Elektroden 81,2 mm. Schlusszeit je 5 Minuten.

Tabelle 27.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,44198	0,03770	11,72	11,68	+ 0,04	20,7
0,47740	0,04319	11,05	11,07	— 0,02	
0,52976	0,05038	10,51	10,49	+ 0,02	
0,56518	0,05588	10,11	10,14	— 0,03	
0,61754	0,06355	9,72	9,75	— 0,03	
0,68376	0,07278	9,38	9,40	— 0,02	
0,72226	0,07825	9,23	9,28	— 0,05	
0,76692	0,08451	9,08	9,06	+ 0,02	
0,82544	0,09247	8,92	8,88	+ 0,04	
0,89166	0,1020	8,74	8,70	+ 0,04	20,9

$a = 6{,}959$ $\quad b = 0{,}1779$

Tabelle 28.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,4389	0,03744	11,72	11,70	+ 0,02	19,7
0,4789	0,04319	11,09	11,07	+ 0,02	
0,5297	0,05022	10,54	10,49	+ 0,05	
0,5621	0,05541	10,15	10,16	— 0,01	
0,6175	0,06339	9,74	9,75	— 0,01	
0,6791	0,07231	9,39	9,41	— 0,02	
0,7207	0,07826	9,20	9,22	— 0,02	
0,7669	0,08483	9,04	9,04	0,00	
0,8254	0,09280	8,89	8,87	+ 0,02	
0,8878	0,1020	8,70	8,69	+ 0,01	19,9

$a = 6{,}95$ $\quad b = 0{,}178$

Wechselstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu. Abstand d. Elektroden 159,2 mm.
Schlusszeit je 5 Minuten.

Tabelle 29.

Δ_{peff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,5436	0,02815	19,31	19,24	+ 0,07	21,0
0,6145	0,03368	18,24	18,24	0,00	
0,6622	0,03727	17,76	17,75	+ 0,01	
0,7022	0,04049	17,34	17,38	− 0,04	
0,7592	0,04489	16,91	16,96	− 0,05	
0,8208	0,04926	16,66	16,62	+ 0,04	
0,8747	0,05369	16,29	16,33	− 0,04	
0,9409	0,05881	15,99	16,05	− 0,06	
0,9933	0,06264	15,85	15,88	− 0,03	
1,0487	0,06671	15,72	15,71	+ 0,01	
1,0872	0,06949	15,64	15,60	+ 0,04	
1,1118	0,07190	15,55	15,52	+ 0,03	21,3

$a = 13{,}13$ $b = 0{,}172$

Tabelle 30.

Δ_{peff} V	i_{eff} A	w_{bb} Ω	w_{ber} Ω	δ	t^0
0,4943	0,02448	20,19	20,20	− 0,01	20,0
0,5467	0,02822	19,43	19,32	+ 0,09	
0,6175	0,03348	18,44	18,42	+ 0,02	
0,6699	0,03766	17,79	17,88	− 0,09	
0,7146	0,04110	17,38	17,52	− 0,14	
0,7715	0,04498	17,15	17,19	− 0,04	
0,8316	0,04919	16,90	16,88	+ 0,02	
0,8901	0,05359	16,61	16,61	0,00	
0,9640	0,05918	16,29	16,32	− 0,03	
1,0179	0,06315	16,16	16,15	+ 0,01	
1,0795	0,06737	16,02	16,00	+ 0,02	
1,1457	0,07215	15,88	15,83	+ 0,05	20,3

$a = 13{,}60$ $b = 0{,}1616$

Zusammenstellung.

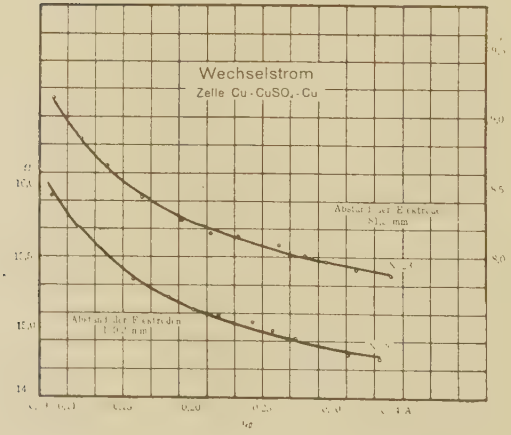
Wechselstrom.

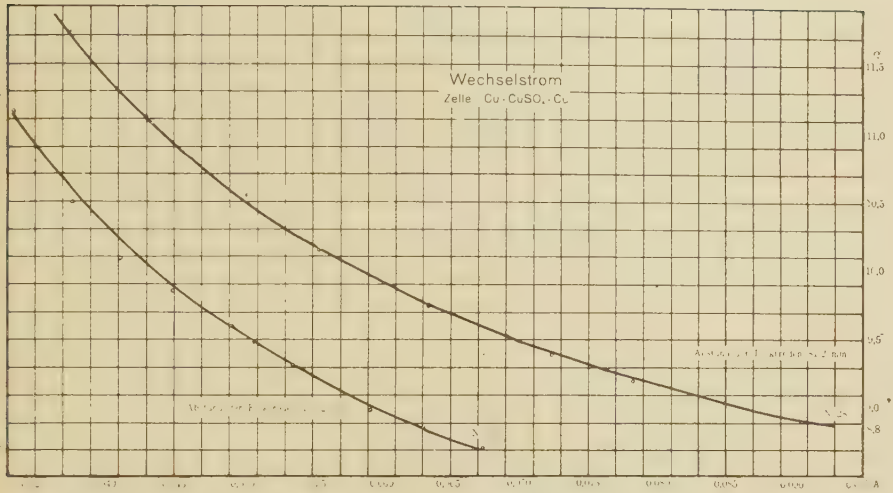
Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu.

Abstand der Elektroden		*a*	*b*
81,2 mm		6,959	0,1779
		6,950	0,1780
		7,385	0,1743
		7,460	0,1890
159,2 mm		13,13	0,1720
		13,60	0,1616
		14,27	0,1623
		14,31	0,1658

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn.

Abstand der Elektroden		*a*	*b*
80 mm		7,33	0,216
		7,41	0,228
160 mm		14,31	0,174
		14,10	0,184





Man ersieht aus den eben angeführten Beobachtungsresultaten, dass das, für den Verlauf des Uebergangswiderstandes beim Gleichstrom aufgestellte Gesetz sich auch hier bewährt hat, indem zunächst diese Funktion und damit die entsprechende Kurve, eine, in Rücksicht auf die erreichbare Genauigkeit, recht gute Uebereinstimmung mit den tatsächlich aus den Beobachtungen berechneten Resultaten ergibt. Es sei noch daran erinnert, dass jetzt die Stromstärken und Spannungen als effektive Grössen gemessen wurden. Man erkennt auch bei Wechselstrom eine Abhängigkeit der Konstanten a von dem Abstand der Elektroden, die sich durchwegs in einer merklich direkten Proportionalität äussert.

So zeigt für die $ZnSO_4$-Zelle die Tabelle 19 bei dem Abstand der Elektroden von 80 mm einen Wert von $a = 7{,}33\ \Omega$, während die Tabelle 21 bei ungefähr gleichen Stromstärken, aber bei einem Abstande der

Elektroden von 160 mm, für a den Wert 14,31 Ω ergibt. Für $CuSO_4$ waren die beiden Abstände zwischen den Elektroden 81,2 mm und 159,2 mm, und es resultieren für a Werte, deren Grössenverhältnis merklich dasselbe ist, wie dasjenige der Abstände.

Die Werte von a und b sind auch bei Wechselströmen fast dieselben, ohne Rücksicht auf die angewandte Stromintensität, was also bedeutet, dass das Gesetz

$$w = a + \frac{b}{i_{eff}}$$

in dem ganzen Bereich der von uns angewandten Stromstärken gilt.

Vergleicht man a und b bei Wechselstrom und Gleichstrom, gleichgültig, ob $ZnSO_4$ oder $CuSO_4$ genommen wird, so zeigt sich, dass a von derselben Grössenordnung ist, sowohl bei Wechselstrom, als bei Gleichstrom, während die Konstante b bei Gleichstrom fast genau auf die Hälfte ihres Wertes, bei Wechselstrom unter sonst gleichen Bedingungen, das heisst bei Gleichheit des Grössengebietes, von i herabsinkt.

In der Tat, aus den Tabellen für $CuSO_4$ (Tab. 28 und 16) ist zu ersehen:

a (Wechselstr.) = 6,95 Ω a (Gleichstr.) = 6,96 Ω
b (Wechselstr.) = 0,178 Ω b (Gleichstr.) = 0,0825 Ω

Das sind zunächst die Resultate, die sich ergeben, gleichgültig, ob $ZnSO_4$ oder $CuSO_4$ angewandt wird. Es sei noch hinzugefügt, dass beide Elektrolyte von gleicher Dichte $\varrho = 1{,}2$ waren.

Gehen wir nun dazu über, zu untersuchen, ob eine Verschiedenheit der Werte von a und b sich ergibt beim Uebergang von einem Elektrolyten zum anderen, so finden wir in der Tat einen fast immer

in einer Richtung liegenden Unterschied, nämlich die Werte von a sind bei $ZnSO_4$ etwas grösser, als diejenigen bei $CuSO_4$, während b ungefähr den gleichen Wert, sowohl für $ZnSO_4$, wie für $CuSO_4$ besitzt.

Das Gesagte gilt, sowohl für den Gleichstrom, als auch für den Wechselstrom.

Für den Vergleich der gefundenen Widerstände mit dem gewöhnlichen Widerstande des Elektrolyten, wurde derselbe für beide Flüssigkeitszylinder nach ihren Dimensionen und den aus den Tabellen entnommenen Werten für das spezif. Leitvermögen k berechnet. Dazu wurden die Werte für das spezif. Leitvermögen k für 18° nach den Tabellen von Kohlrausch und Holborn (Leitvermögen der Elektrolyte) benutzt. Es ergaben sich für die beiden Flüssigkeitszylinder folgende Werte des Widerstandes:

$ZnSO_4$

$w_1 = 14{,}30$ für $l = 160$ mm
$w_2 = 7{,}15$ für $l = 80$ mm
} Mittl. Durchm. d. Zylinders $= 56{,}6$ mm

$10^4 k_{18^0} = 444$ für $\varrho = 1{,}2$.

$CuSO_4$

$w_1 = 13{,}82$ für $l = 159{,}2$ mm
$w_2 = 7{,}05$ für $l = 81{,}2$ mm
} Mittl. Durchm. d. Zylinders $= 56{,}6$ mm

$10^4 k_{18^0} = 458$ für $\varrho = 1{,}2$.

Wenn man die gefundenen Werte der Konstanten a mit den nach den Tabellen berechneten Werten des Widerstandes vergleicht, so ersieht man deutlich, dass sie einander sehr nahe kommen, wobei die Differenzen von verschiedenem Vorzeichen sind.

Die Werte von a für beide Zellen, also Zn-Zn SO_4-Zn und Cu-$CuSO_4$-Cu, auf dieselben Flüssigkeits-

zylinder bezogen, verhalten sich ungefähr, wie die wahren Widerstände der elektrolytischen Flüssigkeitszylinder, also auch wie die spezifischen Widerstände der beiden Elektrolyten.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, dass die Konstante a in der Gleichung

$$w = a + \frac{b}{i}$$

den gewöhnlichen Widerstand des Elektrolyten darstellt, ist also nur von denjenigen Faktoren, die auf den Widerstand von Einfluss sind, abhängig, also von der Länge und dem Querschnitt des Flüssigkeitszylinders, von der Temperatur und Konzentration der Flüssigkeit.

Der Ausdruck $\frac{b}{i}$ stellt den Uebergangswiderstand zwischen den Metallelektroden und dem Elektrolyten dar. Das Gesagte gilt sowohl für den Wechselstrom, als auch für den Gleichstrom.

Dass die Werte für a bei verschiedenen Versuchen nicht genau miteinander übereinstimmen, lässt sich durch die schwankende Temperatur des Elektrolyten, durch die Erwärmung desselben während des Versuches, die ungenaue Einstellung der einen Elektrode, also die veränderliche Länge des Flüssigkeitszylinders, wie auch durch manche andere hier in Betracht kommende Faktoren erklären.

Nachdem sich der Ansatz

$$w = a + \frac{b}{i_{eff}}$$

bisher als ausreichend erwiesen hat, wollen wir endlich noch versuchen, ob er auch für momentane Stromstärken angewandt werden kann. Wir versuchen also

mit anderen Werten, ob dieser gefundene funktionale Zusammenhang auch als Elementarzusammenhang für Wechselströme gültig ist.

Es gelte also:

$$w = a_1 + \frac{b_1}{i}$$

worin i jetzt die momentane Stromstärke und w den Widerstand bedeutet.

Nun ist

$$i\,w = \Delta p$$

da die Leitung induktionsfrei ist, also den Wert w eingesetzt

$$i\left(a_1 + \frac{b_1}{i}\right) = \Delta p$$

Wir suchen daraus den Zusammenhang zwischen den effektiven Werten von Δp und i zu gewinnen, da ja die obigen Werte für Spannung und Strom effektive Werte sind. Zu diesem Zwecke werden beide Seiten der Gleichung zum Quadrat erhoben und mit dem Element der Zeit dt multipliziert.

Das ergibt

$$i^2\left(a_1 + \frac{b_1}{i}\right)^2 \cdot dt = \Delta p^2 \cdot dt$$

Wir integrieren beide Seiten der Gleichung über die Länge der Periode T des Stromes, also von $t = o$ bis $t = T$, multiplizieren mit $\frac{1}{T}$ und bekommen

$$\frac{1}{T}\int_0^T i^2\left(a_1 + \frac{b_1}{i}\right)^2 \cdot dt = \frac{1}{T}\int_0^T \Delta p^2 \cdot dt$$

Nach der Definition des effektiven Wertes ist nun

$$\frac{1}{T}\int_0^T \Delta p^2 \cdot dt$$

das Quadrat der effektiven Spannung, bezeichnen wir diese mit Δp_{eff}, so gibt also dieser Ausdruck

$$\frac{1}{T}\int_0^T i^2 \left(a_1 + \frac{b_1}{i}\right)^2 \cdot dt = \Delta p^2_{eff}$$

also

$$\Delta p^2_{eff} = a_1^2 \cdot \frac{1}{T}\int_0^T i^2 \cdot dt + 2a_1 b_1 \cdot \frac{1}{T}\int_0^T i\, dt + b_1^2 \cdot \frac{1}{T}\int_0^T \cdot\, dt.$$

Nun ist aber für die angewandte Wechselstromstärke

$$\frac{1}{T}\int_0^T i\, dt = 0,$$

weil der Stromverlauf symmetrisch in Bezug auf die Zeit-Abscissen-Achse ist.

So ist

$$\Delta p^2_{eff} = a_1^2 \cdot i^2_{eff} + b_1^2$$

Die nach dieser Formel, mittelst der Methode der kleinsten Quadrate gefundenen Werte für a_1 und b_1 sind aus nachfolgenden Tabellen zu ersehen. Die Tabellen 19a—30a stellen die, mittelst der oben angegebenen Formel umgearbeiteten Tabellen 19—30 dar. Es wurden aus den letzteren die Werte für Δp^2_{eff} und i_{eff} entnommen. Mittelst dieser Werte ergaben sich die Konstanten a_1^2 b_1^2. Dieselben in die Formel eingesetzt, ergeben Δp^2_{ber}. δ stellt die Differenz zwischen Δp^2_{eff} und Δp^2_{ber} dar.

Wechselstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn.

Abstand der Elektroden 80 mm. Schlusszeit je 1½ Minute.

Tabelle. 19a.

Δp_{eff} V	i_{eff} V	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
0,9630	0,1016	0,927	1,003	— 0,076	17,6
1,0920	0,1197	1,192	1,246	— 0,054	
1,2660	0,1431	1,603	1,618	— 0,015	
1,4130	0,1639	1,996	2,006	— 0,010	
1,6380	0,1943	2,683	2,666	+ 0,017	
1,7730	0,2135	3,144	3,140	+ 0,004	
1,9260	0,2327	3,709	3,659	+ 0,050	
2,1480	0,2623	4,614	4,547	+ 0,067	
2,4240	0,3000	5,876	5,832	+ 0,044	
2,5770	0,3220	6,641	6,661	— 0,020	
2,7570	0,3462	7,601	7,641	— 0,040	
2,9280	0,3693	8,573	8,643	— 0,070	18,1

$a_1^2 = 60{,}60$ $\quad b_1^2 = 0{,}377$

$a_1 = 7{,}78$ $\quad b_1 = 0{,}614$

Abstand der Elektroden 160 mm. Schlusszeit je 1½ Minute.

Tabelle 21a.

Δp_{eff} V	i_{eff} V	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
1,620	0,1009	2,624	2,709	— 0,085	17,8
1,872	0,1194	3,504	3,591	— 0,087	
2,190	0,1402	4,796	4,761	+ 0,035	
2,478	0,1606	6,140	6,089	+ 0,051	
2,844	0,1867	8,088	8,051	+ 0,037	
3,090	0,2045	9,548	9,559	— 0,011	
3,384	0,2245	11,452	11,417	+ 0,035	
3,726	0,2475	13,883	13,768	+ 0,115	
3,924	0,2622	15,398	15,390	+ 0,008	
4,152	0,2779	17,245	17,225	+ 0,020	
4,410	0,2964	19,449	19,525	— 0,076	
4,710	0,3168	22,184	22,235	— 0,051	18,5

$a_1^2 = 216{,}5$ $\quad b_1^2 = 0{,}505$

$a_1 = 14{,}71$ $\quad b_1 = 0{,}711$

Wechselstrom.

Zelle: Zn — $ZnSO_4$ — Zn.

Abstand der Elektroden 80 mm. Schlusszeit je $1^1/_2$ Minute.

Tabelle 20a.

Δp_{eff} V	i_{eff} V	Δp^0_{eff}	Δp^0_{ber}	δ	t^0
1,113	0,1196	1,239	1,335	— 0,096	17,9
1,296	0,1430	1,679	1,714	— 0,035	
1,467	0,1669	2,152	2,170	— 0,018	
1,659	0,1934	2,752	2,758	— 0,006	
1,809	0,2134	3,272	3,259	+ 0,013	
1,980	0,2345	3,920	3,841	+ 0,079	
2,181	0,2622	4,757	4,688	+ 0,069	
2,316	0,2807	5,364	5,306	+ 0,058	
2,430	0,2965	5,905	5,863	+ 0,037	
2,610	0,3215	6,812	6,819	— 0,007	
2,817	0,3491	7,935	7,959	— 0,024	
2,994	0,3734	8,964	9,039	— 0,075	18,4

$a_1^2 = 61{,}57$ $\quad b_1^2 = 0{,}455$

$a_1 = 7{,}85$ $\quad b_1 = 0{,}675$

Abstand der Elektroden 160 mm. Schlusszeit je $1^1/_2$ Minute.

Tabelle 22a.

Δp_{eff} V	i_{eff} V	Δp^0_{eff}	Δp^0_{ber}	δ	t^0
1,866	0,1190	3,482	3,491	— 0,009	18,0
1,938	0,1244	3,764	3,772	— 0,008	
2,172	0,1406	4,717	4,687	+ 0,030	
2,466	0,1622	6,081	6,081	0,000	
2,826	0,1876	7,986	7,975	+ 0,011	
3,072	0,2057	9,437	9,493	— 0,056	
3,372	0,2264	11,371	11,400	— 0,029	
3,732	0,2514	13,931	13,947	— 0,016	
3,948	0,2661	15,587	15,568	+ 0,019	
4,158	0,2826	17,289	17,498	— 0,209	
4,434	0,3011	19,661	19,801	— 0,140	
4,740	0,3231	22,468	22,729	— 0,209	18,7

$a_1^2 = 213{,}2$ $\quad b_1^2 = 0{,}472$

$a_1 = 14{,}60$ $\quad b_1 = 0{,}687$

Wechselstrom.

Zelle: Cu — Cu SO_4 — Cu.

Abstand der Elektroden 81,2 mm. Schlusszeit je 1 1/2 Minute.

Tabelle 23a.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
0,9180	0,1006	0,843	0,890	— 0,047	16,9
1,059	0,1198	1,112	1,145	— 0,033	
1,206	0,1394	1,454	1,451	+ 0,003	
1,383	0,1640	1,913	1,897	+ 0,014	
1,590	0,1925	2,528	2,512	+ 0,016	
1,740	0,2129	3,028	3,009	+ 0,019	
1,899	0,2328	3,606	3,544	+ 0,062	
2,121	0,2620	4,499	4,414	+ 0,085	
2,250	0,2805	5,062	5,018	+ 0,044	
2,355	0,2959	5,546	5,553	— 0,007	
2,514	0,3175	6,320	6,348	— 0,028	
2,697	0,3425	7,274	7,341	— 0,067	17,8

$a_1^2 = 60{,}2$ $\quad b_1^2 = 0.281$

$a_1 = 7{,}76$ $\quad b_1 = 0{,}530$

Abstand der Elektroden 159,2 mm. Schlusszeit je 1 1/2 Minute.

Tabelle 25a.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
1,602	0,1009	2,566	2,616	— 0,050	16,9
1,854	0,1187	3,437	3,451	— 0,014	
2,160	0,1394	4,666	4,601	+ 0,065	
2,454	0,1602	6,022	5,939	+ 0,083	
2,814	0,1860	7,918	7,856	+ 0,062	
3,072	0,2053	9,437	9,475	— 0,038	
3,360	0,2249	11,290	11,287	+ 0,003	
3,714	0,2491	13,794	13,753	+ 0,041	
3,912	0,2630	15,304	15,275	+ 0,029	
4,146	0,2799	17,189	17,250	— 0,061	
5,028	0,3391	25,281	25,121	+ 0,160	
5,400	0,3661	29,160	29,203	+ 0,043	17,8

$a_1^2 = 214{,}7$ $\quad b_1^2 = 0{,}428$

$a_1 = 14{,}65$ $\quad b = 0{,}654$

Wechselstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu.

Abstand der Elektroden 81,2 mm. Schlusszeit je 1 1/2 Minute.

Tabelle 24a.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
0,885	0,09161	0,783	0,802	— 0,019	17,0
0,939	0,1017	0,882	0,924	— 0,042	
1,098	0,1232	1,206	1,227	— 0,021	
1,284	0,1474	1,649	1,636	+ 0,013	
1,443	0,1697	2,082	2,078	+ 0,004	
1,656	0,1982	2,742	2,734	+ 0,008	
1,998	0,2412	3,992	3,915	+ 0,077	
2,217	0,2708	4,915	4,860	+ 0,055	
2,346	0,2885	5,504	5,481	+ 0,023	
2,490	0,3073	6,200	6,181	+ 0,019	
2,661	0,3304	7,081	7,102	+ 0,021	
2,832	0,3534	8,020	8,080	+ 0,060	17,7

$a_1^2 = 62{,}51$ $\quad b_1^2 = 0{,}278$

$a_1 = 7{,}91$ $\quad b_1 = 0{,}527$

Abstand d. Elektroden 159,2 mm. Schlusszeit je 1 1/2 Minute.

Tabelle 26a.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
1,578	0,0990	2,490	2,588	— 0,098	16,7
1,836	0,1167	3,371	3,407	— 0,036	
2,424	0,1579	5,876	5,832	+ 0,044	
2,784	0,1829	7,751	7,661	+ 0,090	
3,036	0,2006	9,217	9,553	— 0,336	
3,300	0,2187	10,890	10,730	+ 0,160	
3,660	0,2433	13,396	13,182	+ 0,214	
3,846	0,2568	14,792	14,629	+ 0,173	
4,086	0,2737	16,696	16,656	+ 0,040	
4,338	0,2914	18,818	18,684	+ 0,134	
4,620	0,3122	21,344	21,380	— 0,036	
4,944	0,3345	24,443	24,490	— 0,048	18,0

$a_1^2 = 214{,}5$ $\quad b_1^2 = 0{,}485$

$a_1 = 14{,}63$ $\quad b_1 = 0{,}696$

Wechselstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu.

Abstand der Elektroden 81,2 mm. Schlusszeit je 5 Minuten.

Tabelle 27a.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
0,44198	0,03770	0,195	0,204	— 0,009	20,7
0,47740	0,04319	0,228	0,234	— 0,006	
0,52976	0,05038	0,281	0,279	+ 0,002	
0,56518	0,05588	0,319	0,318	+ 0,001	
0,61754	0,06355	0,381	0,379	+ 0,002	
0,61376	0,07278	0,467	0,463	+ 0,004	
0,72226	0,07825	0,522	0,519	+ 0,003	
0,76692	0,08451	0,588	0,587	0,001	
0,82544	0,09247	0,681	0,681	0,000	
0,89166	0,10200	0,795	0,805	— 0,010	20,9

$a_1^2 = 66{,}86$ $\quad b_1^2 = 0{,}1094$

$a_1 = 8{,}18$ $\quad b_1 = 0{,}331$

Abstand der Elektroden 159,2 mm. Schlusszeit je 5 Minuten

Tabelle 29a.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
0,5837	0,02858	0,295	0,341	— 0,046	18,3
0,6360	0,03198	0,378	0,411	— 0,033	
0,6776	0,03509	0,438	0,462	— 0,024	
0,7315	0,03865	0,493	0,513	— 0,020	
0,8208	0,04475	0,576	0,589	— 0,013	
0,8470	0,04640	0,674	0,672	+ 0,002	
0,9563	0,05385	0,765	0,764	+ 0,001	
1,0148	0,05790	0,885	0,881	+ 0,004	
1,0872	0,06300	0,987	0,975	+ 0,012	
1,1396	0,06650	1,050	1,081	— 0,031	
1,2027	0,07066	1,182	1,158	+ 0,024	
1,2597	0,07445	1,236	1,227	+ 0,009	18,5

$a_1^2 = 202{,}3$ $\quad b_1^2 = 0{,}181$

$a_1 = 14{,}22$ $\quad b_1 = 0{,}426$

Wechselstrom.

Zelle: Cu — $CuSO_4$ — Cu.

Abstand der Elektroden 81,2 mm. Schlusszeit je 5 Minuten.

Tabelle 28a.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
0,4389	0,03744	0,192	0,203	— 0,011	19,7
0,4789	0,04319	0,229	0,233	— 0,004	
0,5297	0,05022	0,281	0,277	+ 0,004	
0,5621	0,05541	0,316	0,313	+ 0,003	
0,6175	0,06339	0,381	0,376	+ 0,005	
0,6791	0,07231	0,461	0,456	+ 0,005	
0,7207	0,07826	0,519	0,515	+ 0,004	
0,7669	0,08483	0,588	0,586	+ 0,002	
0,8254	0,09280	0,681	0,679	+ 0,002	
0,8878	0,1020	0,788	0,797	— 0,009	19,9

$a_1^2 = 66{,}03$ $\quad b_1^2 = 0{,}1106$

$a_1 = 8{,}13$ $\quad b_1 = 0{,}333$

Abstand der Elektroden 159,2 mm. Schlusszeit je 5 Minuten.

Tabelle 30a.

Δp_{eff} V	i_{eff} A	Δp^2_{eff}	Δp^2_{ber}	δ	t^0
0,4943	0,02448	0,244	0,260	— 0,016	20,0
0,5467	0,02822	0,299	0,305	— 0,006	
0,6175	0,03348	0,381	0,380	+ 0,001	
0,6699	0,03766	0,449	0,449	0,000	
0,7146	0,04110	0,510	0,510	0,000	
0,7715	0,04498	0,595	0,587	+ 0,008	
0,8316	0,04919	0,691	0,678	+ 0,013	
0,8901	0,05359	0,792	0,782	+ 0,010	
0,9640	0,05918	0,929	0,927	+ 0,002	
1,0179	0,06315	1,036	1,039	— 0,003	
1,0795	0,06737	1,165	1,166	- 0,001	
1,1457	0,07215	1,306	1,319	- 0,013	20,3

$a_1^2 = 229{,}7$ $\quad b_1^2 = 0{,}1226$

$a_1 = 15{,}15$ $\quad b_1 = 0{,}350$

Zusammenstellung.

Wechselstrom.

Zelle: $Cu — Cu\,SO_4 — Cu$.

Abstand der Elektroden	a_1	b_1
81,2 mm	7,76	0,530
	7,91	0,527
	8,18	0,331
	8,13	0,333
159,2 mm	14,65	0,653
	14,63	0,696
	14,22	0,426
	15,15	0,350

Zelle: $Zn — Zn\,SO_4 — Zn$.

Abstand der Elektroden	a_1	b_1
80 mm	7,78	0,614
	7,85	0,675
160 mm	14,71	0,711
	14,60	0,687

Was die Ergebnisse der angeführten Tabellen anbetrifft, so ist zu ersehen, dass die Werte von a_1 bei demselben Abstande der Elektroden fast durchwegs von derselben Grössenordnung sind, und untereinander eine ziemlich gute Uebereinstimmung aufweisen.

Es tritt auch hier eine merklich direkte Proportionalität zwischen den Werten von a_1 und den korrespondierenden Abständen zwischen den Elektroden.

Die Werte von a_1 sind etwas grösser, jedoch von derselben Grössenordnung wie diejenigen von a, wäh-

rend die Werte von b_1 sich von denen für b erheblich unterscheiden, indem sie die letzteren bedeutend übertreffen. Das Gesagte gilt sowohl für die $ZnSO_4$-Zelle, als auch für die $CuSO_4$-Zelle.

Aus den Resultaten dieser Untersuchung ergibt sich mit voller Deutlichkeit, dass der Ansatz

$$w = a + \frac{b}{i}$$

auch für Momentanstromstärken seine Gültigkeit beibehält.

Um sich einen Einblick in das Verhalten des Uebergangswiderstandes gegenüber der Beschaffenheit der Elektroden zu verschaffen, wurden einige Versuche mit amalgamierten Elektroden mit Gleichstrom ausgeführt. Es wurde dieselbe Zelle Zn-$ZnSO_4$-Zn, wie bei den früheren Untersuchungen verwendet.

Die dazu benutzten Zinkelektroden wurden hiezu mit Säure gereinigt, amalgamiert und gewaschen.

Die Reihenfolge der Abstufung der Stromstärken war ganz dieselbe, wie bei den Versuchen mit blankpolierten und nicht amalgamierten Elektroden.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen folgende Tabellen:

Gleichstrom.

Zelle; Zn — $ZnSO_4$ — Zn.

Amalgamierte Elektroden.

Abstand zwischen den Elektroden 80 mm.

Tabelle 33.

Δp V	i A	$w\,\Omega$	t^0
0,184	0,0251	7,33	16,6
0,229	0,0307	7,38	
0,265	0,0356	7,44	
0,383	0,0511	7,49	
0,449	0,0580	7,74	
0,513	0,0679	7,40	
0,561	0,0739	7,58	
0,618	0,0811	7,62	
0,689	0,0902	7,63	
0,775	0,1015	7,63	
0,888	0,1161	7,63	
0,971	0,1266	7,74	16,8

Abstand zwischen den Elektroden 160 mm.

Tabelle 34.

Δp V	i A	$w\,\Omega$	t^0
0,270	0,0185	14,59	16,6
0,358	0,0243	14,73	
0,438	0,0297	14,74	
0,622	0,0421	14,77	
0,786	0,0528	14,88	
0,902	0,0605	14,92	
0,978	0,0653	14,98	
1,062	0,0710	14,95	
1,166	0,0781	14,92	
1,288	0,0863	14,92	
1,444	0,0965	14,96	
1,518	0,1101	15,00	16,9

Aus den Tabellen ist zu ersehen, dass der Gesamtwiderstand der Zelle vom Anfang an, zwar mit gewissen Schwankungen, aber doch mit zunehmender Stromstärke anwächst. So wächst er beim ersten Versuch (Abstand zwischen den Elektroden 80 mm) von 7,33 bis auf 7,74 Ω, im zweiten Versuch (Abstand der Elektroden = 160 mm) von 14,59 auf 15,00 Ω. Man sieht also, dass der Vorgang bei den amalgamierten Elektroden ganz anders ist, als bei den blankpolierten, man beobachtet hier keinen Abfall des Widerstandes mit der Zunahme der durchgeschickten Stromstärken, sondern im Gegenteil eine Zunahme desselben. Das für die blankpolierten Elektroden Gesagte findet also hier keine Anwendung.

Um noch andere Beschaffenheiten der Elektroden in dieser Hinsicht zu prüfen, wurden Versuche mit nicht gereinigten Elektroden ausgeführt.

Diese Versuche ergaben, dass der Uebergangswiderstand mit zunehmender Stromstärke abnimmt, jedoch nicht mit derselben Gesetzmässigkeit wie bei den blankpolierten Elektroden.

Es ergibt sich daraus, dass die Oberflächenbeschaffenheit von grosser Bedeutung für den Uebergangswiderstand ist. Ob sich an der Oberfläche der Metallplatten beim Eintauchen in die Flüssigkeit schlechter leitende Schichten bilden, durch das Verdichten der letzteren, wie das Lohnstein meint, oder aber noch anderes im Spiele ist, und das Auftreten des Uebergangswiderstandes bedingt, lässt sich schwierig mit Gewissheit entscheiden.

Wirkungen des Uebergangswiderstandes in den Versuchen zur Auffindung der „Zersetzungsspannungen" der Elektrolyte.

Die Wirkungen des Uebergangswiderstandes lassen sich auch bei den Untersuchungen zur Auffindung der Zersetzungsspannung der Elektrolyte nachweisen. Zur Bestimmung derselben wurde nachfolgende Anordnung getroffen (siehe Figur 5).

In den Stromkreis einer Akkumulatorenbatterie von möglichst konstanter Spannung wurde ein Strommesser, ein graduierter Brückendraht mit Schleifkontakt und ein Regulierwiderstand eingeschaltet.

Die zu untersuchende Zelle, die aus zwei dünnen plattenförmigen Platinelektroden in einer wässerigen Lösung von $CdSO_4$ bestand, bildete zusammen mit einem Spiegel-Galvanometer einen Nebenzweig, der offen blieb und nur für kurze Zeitdauer, zwecks der Durchschickung des Stromes durch die Zelle ge-

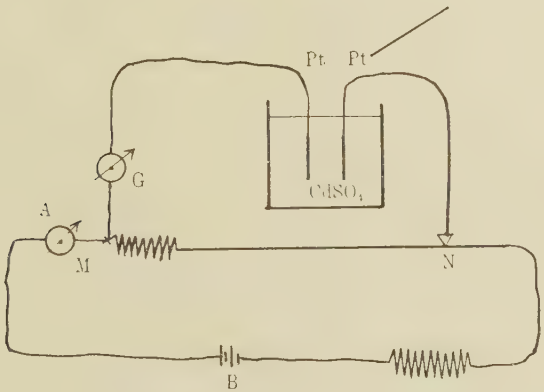


Fig. 5.

schlossen wurde. Mittelst der Verschiebung des Schleifkontaktes konnte die Länge des eingeschalteten Drahtes und damit auch die Spannungsdifferenz an den Punkten M und N reguliert werden. Die letztere wurde nach der Formel $\Delta p = iw$ berechnet, wo Δp die Spannungsdifferenz, i die am Strommesser abgelesene Stromstärke, und w den Widerstand des Messdrahtes, $\dashv$ einen passenden Vorschaltwiderstand bedeutet. Da der Betrag des durch das Galvanometer und die Zelle fliessenden Stromes relativ zur Stromstärke des Hauptkreises sehr gering war, so durfte er bei der Berechnung von Δp gegenüber i vernach-

lässigt werden. Die angewandte Potentialdifferenz wurde allmählich stetig gesteigert durch Aenderung der Stellung des Kontaktes und durch Aenderung des Widerstandes ausserhalb des Messdrahtes, bis die sogenannte Zersetzungsspannung erreicht wurde, also jene Spannung, welche den unlöslichen Elektroden erteilt werden muss, um die Zersetzung des Elektrolyten herbeizuführen, d. h. um den Durchgang eines messbaren Stromes durch den Elektrolyten zu bewirken.

Es wurde stets nach einer Minute seit Beginn des Stromschlusses im Kreise der Zelle der Galvanometerausschlag abgelesen.

Die Versuche wurden bei zunehmenden und bei abnehmenden Potentialdifferenzen vorgenommen.

Die nachfolgenden Tabellen illustrieren einige der Versuche, die in bereits beschriebener Weise ausgeführt wurden.

Tabelle Ia

Δp V	Ausschlag am Galvan.	i A
2,010	9,0	0,02
2,035	15,5	0,02
2,060	25,5	0,02
2,085	43,0	0,02
2,110	55,0	0,02
2,135	89,0	0,02
2,160	147,0	0,02
2,185	227,0	0,02
2,210	355,0	0,02

Tabelle Ib

Δp V	Ausschlag am Galvan.	i A
2,210	260,0	0,020
2,185	154,0	0,020
2,160	87,0	0,020
2,135	51,0	0,020
2,110	35,5	0,020
2,085	24,5	0,020
2,060	17,0	0,020
2,035	10,0	0,020
2,010	6,5	0,020

Tabelle II[a]

Δp A	Ausschlag am Galvan.	i A
2,010	6,5	0,020
2,035	10,5	0,020
2,060	18,0	0,020
2,085	28,5	0,020
2,110	41,0	0,020
2,135	66,5	0,020
2,160	109,0	0,020
2,185	181,0	0,020
2,210	285,0	0,020

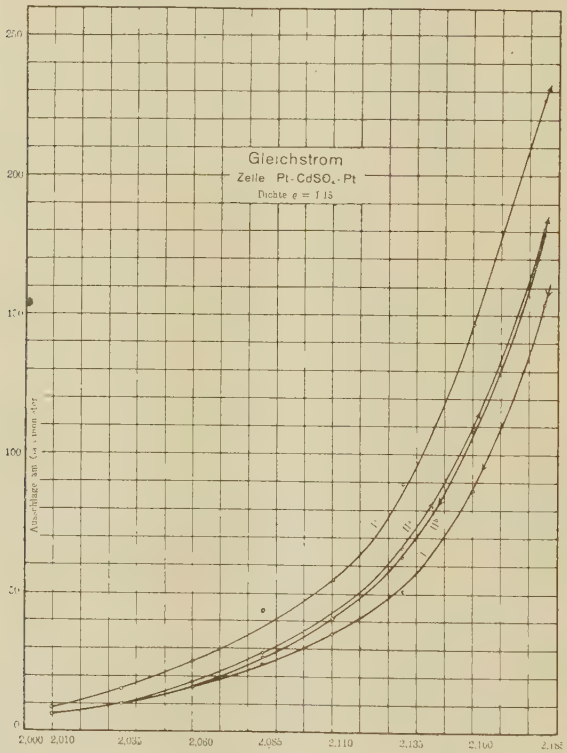
Tabelle II[b]

Δp V	Ausschlag am Galvan.	i A
2,210	304,0	0,020
2,185	179,0	0,020
2,160	106,0	0,020
2,135	63,0	0,020
2,110	40,5	0,020
2,085	27,0	0,020
2,060	16,5	0,020
2,035	10,5	0,020
2,010	6,5	0,020

Die Werte der durch die Zelle fliessenden Ströme, oder, besser gesagt, die entsprechenden Ausschläge am Galvanometer wurden als Funktion der angewandten Spannungsdifferenzen graphisch dargestellt. Die daraus resultierende Kurve, die in allen Versuchen fast denselben Verlauf hatte, steigt zunächst allmählich, dann rasch mit zunehmenden Werten der Spannung, wobei sie stets ihre konvexe Seite der Δp-Achse zuwendet. Die Kurven für die steigenden und fallenden Potentialdifferenzen weisen einen fast gleichen Verlauf auf.

Wie aus den Kurven für steigende Potentialdifferenzen zu ersehen ist, bleiben die Stromstärken den Spannungsdifferenzen in den Punkten M und N nicht proportional, sondern wachsen in viel höherem Masse als die letzteren. Die auffallend grosse Abweichung der resultierenden Kurve von einer geraden Linie lehrt uns augenscheinlich, dass der Widerstand der Zelle mit steigenden Potentialdifferenzen rapid abnimmt. Diese Abnahme des Widerstandes der Zelle muss auf die Abnahme des Uebergangswiderstandes zurückgeführt werden. Infolge der Inkon-

stanz des Widerstandes der Zelle lässt sich auch die Zersetzungsspannung nicht eindeutig bestimmen, was aus den Kurven klar zu ersehen ist.



Résumé.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Zeit und von der Stromstärke,

sowohl bei gleichgerichteten als auch bei Wechselstrom.

Abhänigkeit des Uebergangswiderstandes von der Zeit mittelst Gleichstrom.

Es ergeben sich folgende Hauptresultate dieser Untersuchung:

1. Konstanz des Gesamtwiderstandes der Zelle in der Zeit bei sehr kleinen Stromstärken, dagegen ein rapider zeitlicher Abfall derselben mit der Vergrösserung der Stromstärke.

2. Der zeitliche Abfall des Widerstandes ist bei schwachen Stromstärken bedeutend grösser, als bei grösseren Stromstärken.

3. Konstanz des Gesamtwiderstandes, wenn diese überhaupt nach längerer Zeit eintritt, wahrscheinlicher ist eine sehr allmähliche asymptotische Annäherung an die Zeit-Achse.

Untersuchung der Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Stromstärke mittelst Gleichstrom.

1. Das Auffinden einer funktionellen Abhängigkeit des Widerstandes (w) von der Stromstärke (i), ausgedrückt durch den Ansatz

$$w = a + \frac{b}{i}$$

wo a und b die Konstanten bedeuten.

2. Unabhängigkeit der gefundenen Gesetzmässigkeit von der Richtung des Stromes.

3. Abhängigkeit der Konstanten a von dem Abstande der Elektroden, die sich durchwegs in einer merklich direkten Proportionalität äussert.

Untersuchung der Abhängigkeit des Uebergangswiderstandes von der Stromstärke mittelst Gleichstrom.

1. Gültigkeit der für den Gleichstrom aufgestellten funktionellen Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke

$$w = a + \frac{b}{i_{eff}} .$$

2. Abhängigkeit der Konstanten a von dem Abstande der Elektroden, die sich durchwegs in einer merklich direkten Proportionalität äussert.

3. Die Konstante a ist bei Wechselstrom fast dieselbe wie bei Gleichstrom, während die Konstante b bei Gleichstrom fast genau auf die Hälfte ihres Wertes, bei Wechselstrom unter sonst gleichen Bedingungen herabsinkt.

4. Die Konstante a stellt in der Gleichung

$$w = a + \frac{b}{i}$$

den gewöhnlichen Widerstand der Elektrolyte dar, ist also nur von denjenigen Faktoren abhängig, die auf den Widerstand von Einfluss sind, also von der Länge und dem Querschnitt des Flüssigkeitszylinders, von der Temperatur und Konzentration der Flüssigkeit.

5. Der Ausdruck $\frac{b}{i}$ stellt den Uebergangswiderstand zwischen den Metallelektroden und den Elektrolyten dar.

6. Gültigkeit des Ansatzes

$$w = a + \frac{b}{i}$$

auch für Momentanstromstärken.

7. Der Ansatz

$$w = a + \frac{b}{i}$$

gilt für amalgamierte Elektroden nicht.

8. Die Oberflächenbeschaffenheit ist von grosser Bedeutung für den Uebergangswiderstand.

Wirkungen des Uebergangswiderstandes in den Versuchen zur Auffindung der „Zersetzungsspannungen" der Elektrolyten.

1. Die Stromstärken bleiben den Spannungsdifferenzen nicht proportional, sondern wachsen in viel höherem Masse als die letzteren.

2. Der Widerstand der Zelle nimmt mit steigenden Potentialdifferenzen rapid ab, was auf die Abnahme des Uebergangswiderstandes zurückgeführt werden muss.

3. Infolge der Inkonstanz des Widerstandes der Zelle lässt sich die Zersetzungsspannung nicht eindeutig bestimmen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie das stete Interesse, verbunden mit wertvollen und fördernden Ratschlägen, bin ich meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. F. WEBER,

zu grossem Danke verpflichtet, den an dieser Stelle auszusprechen mir ein besonderes Bedürfnis ist.

Curriculum vitae.

Ich, Arnold Elsenberg, bin am 13. September 1881 in Warschau als Sohn des Kaufmanns Moritz Elsenberg und seiner Gattin Gustava geboren. Vom 8. bis zum 17. Lebensjahre besuchte ich die Mittelschule in Warschau, woselbst ich im Jahre 1899 das Reifezeugnis der Warschauer Staats-Realschule erwarb. Im Jahre 1900 wurde ich an der königl. technischen Hochschule in Berlin als ordentlicher Studierender immatrikuliert, wo ich bis zum Jahre 1902 verblieb.

Im Jahre 1902 betrat ich das eidgenössische Polytechnikum in Zürich, welches ich im Jahre 1905 mit dem Abgangszeugnisse absolvierte. Vom Jahre 1905 bis 1908 war ich als Ingenieur in England und Spanien tätig.

Während des Winter- und Sommersemesters 1908/09 und 1909 studierte ich am eidgenössischen Polytechnikum und an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion der Universität Zürich. Während dieser Zeit arbeitete ich im eidgenössischen physikalischen Institute unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. F. Weber, auf dessen Anregung ich meine Doktorarbeit unter dem Titel „Untersuchungen des Uebergangswiderstandes bei Elektrolyten“ vornahm und ausführte.

Im Wintersemester 1909/10 wurde ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion der Universität Basel immatrikuliert.

Unter den Vorlesungen und Uebungen, die ich während meiner Studienzeit besuchte, erwähne ich diejenigen von den Herren Proff. Dr. Lampe und Hettner in der höheren Mathematik in Berlin, den Herren Proff. Dr. Hurwitz, Wolfer, Ehrhardt, Schmidt und H. F. Weber in Zürich, und den Herren Proff. Dr. Fueter, Von der Mühll in Basel, denen allen ich zu grossem Dank verpflichtet bin.